

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ  
XXXIV

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА · 1960

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Редакционная коллегия:*

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ,  
Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ,<sup>3</sup>  
Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН,  
К. В. ЧМУТОВ

*Главный редактор* Я. И. ГЕРАСИМОВ

*Заместители главного редактора:* С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

*Отв. секретарь* Л. А. НИКОЛАЕВ



## СВЯЗЬ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛЫ ИЗ СВОБОДНЫХ АТОМОВ С ЕЕ СТРОЕНИЕМ

*В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов*

Вопрос о связи между энергией образования молекулы из свободных атомов и строением молекулы рассматривался в многочисленных работах [—8], в которых предлагались различные пути решения этого вопроса. Рассмотрение этих работ показывает, что в настоящее время наиболее разработаны два метода рассмотрения связи между энергией образования молекулы из свободных атомов и ее строением.

Один из этих методов основывается на положении, что энергия образования молекулы может быть представлена как сумма энергий, приходящихся на отдельные химические связи атомов в ней, а также на какой-либо принятой классификации химических связей в рассматриваемых рядах молекул. Мы будем дальше для краткости именовать этот метод как первый метод. Наиболее последовательный анализ возможностей, даваемых при таком подходе к вопросу, был дан в ряде работ, выполненных одним из авторов с сотрудниками [1—4, 6].

Второй метод основан на положении, что энергия образования молекулы может быть приближенно представлена как сумма всех попарных взаимодействий атомов (как непосредственно связанных, так и непосредственно не связанных), а также на какой-либо принятой классификации попарных взаимодействий атомов. Далее мы для краткости называем этот метод вторым методом. Наиболее последовательно этот путь решения вопроса был проведен в работе Бернштейна [5].

Целью настоящей работы является установление связи и взаимных соотношений между двумя указанными выше подходами к решению поставленного вопроса на примере парафиновых углеводородов (алканов). Однако представления, рассмотренные в настоящей работе, и выводы, сделанные в связи с этим рассмотрением, имеют общее значение.

Что касается других предложенных в литературе методов рассмотрения связи между энергией молекулы и ее строением, то они являются либо менее последовательными, либо содержат принципиальные недостатки, или же основаны на чисто эмпирических закономерностях. Краткий критический анализ их дается в последней части настоящей статьи.

### Энергия молекулы как сумма энергий химических связей (первый метод)

Основные представления и уравнения. Основное уравнение первого метода для алканов имеет вид:

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{C-C} \varepsilon_{C-C} + \sum_{C-H} \varepsilon_{C-H} \quad (1)$$

где  $E_{C_nH_{2n+2}}$  — энергия образования молекулы (или моля) \* алкана  $C_nH_{2n+2}$  из свободных атомов,  $\sum_{C-C} \epsilon_{C-C}$  и  $\sum_{C-H} \epsilon_{C-H}$  — сумма энергий всех связей  $C-C$  соответственно, всех связей  $C-H$  в молекуле (или моле) алкана. Уравнение (1) является основным исходным уравнением первого метода. Смысл этого уравнения состоит в том, что оно постулирует возможность приблизительно (хотя, может быть, с высокой точностью) представить энергию образования молекулы как сумму некоторых величин в числе, равном числу химических связей в молекуле, причем каждой из этих величин придает смысл энергии соответствующей химической связи. Следует отметить, что в уравнении (1) не содержится никаких условий или ограничений, которые устанавливали бы, будут ли те или другие химические связи

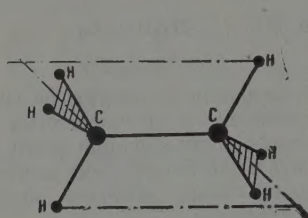


Рис. 1

Рис. 1. Равновесная (шахматная) геометрическая конфигурация молекулы этана. Все связи  $C-H$  эквивалентны

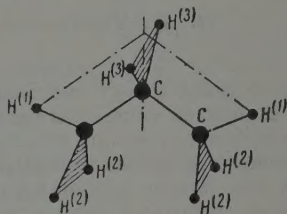


Рис. 2

Рис. 2. Равновесная (шахматная) конфигурация молекулы пропана; эквивалентные атомы водорода, образующие эквивалентные связи  $C-H$ , отмечены одним и тем же индексом ( $H^{(1)}$ ,  $H^{(2)}$ ,  $H^{(3)}$ )

в одной рассматриваемой молекуле или в разных молекулах равны энергии или различны. Этот вопрос остается в уравнении (1) открытым: оно допускает неравенство энергий любых двух связей  $C-C$  или любых двух других связей в одной молекуле или в разных молекулах и не дает никаких сведений для решения этого вопроса. Поэтому уравнение не имеет конкретного вида до тех пор, пока оно не дополнено какой-либо определенной классификацией химических связей, устанавливающей, можно ли рассматривать какие-либо (и какие именно) связи в одной той же или в разных молекулах как энергетически эквивалентные (точно или приблизительно равные по энергии). Без такого дополнения уравнение, какой-либо определенной классификацией химических связей оно представляет весьма малую практическую ценность, так как хотя оно может быть записано в общем виде для молекулы любого алкана, однако в нем, как правило \*\*, входят несколько неизвестных величин — энергий разных связей в молекуле, которые не могут быть определены из одного этого уравнения, даже если  $E_{C_nH_{2n+2}}$  известно из экспериментальных данных.

Что касается разных связей в одной молекуле, то вопрос, какие из разных связей в этой молекуле точно эквивалентны по энергии, может быть решен из рассмотрения симметрии этой молекулы. Так, например, из симметрии молекулы этана (рис. 1) можно утверждать, что все  $C-H$  связи в ней точно энергетически эквивалентны. Из симметрии молекулы пропана (рис. 2) можно утверждать, что две связи  $C-C$  в ней точно

\* Большей частью, для удобства сравнения значений  $E_{C_nH_{2n+2}}$  с экспериментально определенными термохимическими, все величины в уравнении (1) относят не к молекуле, а к молю вещества, что принято везде ниже.

\*\* За редкими исключениями простейших молекул, имеющих достаточно высокую симметрию (см. ниже).



энергетически эквивалентны между собой, что связи  $C-H^{(1)}$  в обеих группах  $CH_3$  пропана точно энергетически эквивалентны между собой, а также как эквивалентны между собой и связи  $C-H^{(2)}$  в обеих  $CH_3$ -группах пропана, и что две связи  $CH^{(3)}$  в  $CH_2$ -группе пропана также между собой эквивалентны. Однако из соображений симметрии нельзя ничего сказать о том, эквивалентна ли связь  $C-C$  в этане связям  $C-C$  в пропане по энергии, или эквивалентна ли связь  $C-H$  в этане какой-либо из связей  $C-H$  ( $CH^{(1)}$ ,  $CH^{(2)}$  или  $CH^{(3)}$ ) в пропане, или, наконец, эквивалентны ли по энергии связи  $CH^{(1)}$ ,  $CH^{(2)}$  и  $CH^{(3)}$  в молекуле пропана. Таким образом симметрия молекул может быть установлена точная энергетическая эквивалентность некоторых связей в молекуле, однако не может быть сделано никаких заключений об эквивалентности или неэквивалентности связей в разных молекулах. Таким образом в уравнении (1), если, например, его написать для молекул разных алканов, будут стоять энергии связей  $C-C$  (или  $C-H$ ) свои для каждой молекулы, т. е. не будет смысла рассматривать уравнения (1) для разных молекул совместно. Однако при этом теряется вся их практическая ценность, поскольку, как правило, в уравнение (1) для любой молекулы входит несколько энергий связей, которые не могут быть определены только из одного этого уравнения, а требуют совместного рассмотрения уравнений типа (1) для ряда молекул.

Как уже указывалось, свойства симметрии молекулы позволяют установить точную энергетическую эквивалентность некоторых связей в ней. Однако если молекула имеет низкую симметрию или совсем не имеет элементов симметрии, то в такой молекуле будет мало (или совсем не будет) точно эквивалентных связей. Следовательно, число различных по энергии видов связей в такой даже отдельно взятой молекуле, полученное только из соображений симметрии, может быть очень велико, и в уравнении (1) для этой молекулы будет слишком много разных по энергии видов связей, чтобы можно было надеяться определить энергии связей отдельных видов, даже если бы из каких-либо других соображений (помимо симметрии) можно было решить вопрос об эквивалентности тех или других связей в разных молекулах. Еще более важно и то, что, как уже указывалось выше, на основании свойств симметрии молекул нельзя ничего сказать об эквивалентности или неэквивалентности связей в разных молекулах и, следовательно, нельзя совместно рассматривать уравнения (1) для разных молекул, что как раз и представляет наибольшую практическую ценность.

Ясно, что для практического использования уравнения (1) необходимо дополнить его такой классификацией связей, исходящей из каких-либо дополнительных положений, помимо симметрии каждой молекулы, которая (классификация) давала бы возможность установить приближенную \* эквивалентность определенных связей в разных молекулах так, чтобы в уравнения для ряда молекул входило ограниченное число энергий связей разных видов, встречающихся в этих молекулах.

Поскольку уравнение (1) даже в его общей форме постулируется как приближенное уравнение, классификация химических связей, которой оно должно быть дополнено, также, очевидно, может быть не точной, а приближенной. Это значит, что в такой классификации к одному виду определенной энергией образования могут быть отнесены химические связи, не точно эквивалентные по своим свойствам, в частности энергетическим, а приближенно эквивалентные. Поскольку одни свойства симметрии индивидуальной молекулы недостаточны для установления эквивалентности химических связей в разных молекулах, в основу класси-

\* Точной эквивалентности двух связей (например, двух связей  $C-C$ ) в разных молекулах быть, вообще говоря, очевидно, не может. По этому вопросу см. подробнее [6].

фикации этих связей должны быть положены другие факторы, определяющие свойства химических связей, а не симметрия молекулы. Важно то, чтобы связи в одной молекуле, точно эквивалентные из условий симметрии молекулы, были эквивалентными и согласно принятой классификации. С другой стороны, поскольку классификация связей может быть приближенной, связи в одной молекуле, эквивалентные (приблизительно) согласно данной классификации, могут и не быть точно эквивалентными на основании свойств симметрии соответствующей молекулы.

Таблица 1

Классификация (А) связей C—C  
и C—H в алканах

Вид связей	Обознач. энергии свя- зи данного вида	Число связей данного вида в молекуле алкана $C_n H_{2n+2}$
C—C	$\epsilon_{C-C}$	$n-1$
C—H	$\epsilon_{C-H}$	$2n+2$

новления понятия кратности связей, в многочисленных работах принималось, что химические связи в одной или в разных молекулах эквивалентны, если они одинаковы по химической индивидуальности связанных атомов и по своей кратности. При этом для алканов получалось два и только два вида химических связей (табл. 1). Все связи C—C в одной или в разных молекулах согласно этой классификации эквивалентны (одинаковы по энергии), все связи C—H в одной или в разных молекулах также эквивалентны между собой. При такой классификации уравнение (1) для алканов примет вид

$$E_{C_n H_{2n+2}} = (n-1)\epsilon_{C-C} + (2n+2)\epsilon_{C-H}.$$

Записывая уравнение (2) для разных алканов и зная экспериментальные значения  $E_{C_n H_{2n+2}}$ , получаем систему уравнений, которая, вообще говоря, может содержать больше уравнений, чем неопределенных величин  $\epsilon_{C-C}$  и  $\epsilon_{C-H}$ , которых только две, и поэтому точно не будет удовлетворяться ни при каких значениях  $\epsilon_{C-C}$  и  $\epsilon_{C-H}$ . Методом наименьших квадратов или другим эквивалентным методом могут быть найдены значения  $\epsilon_{C-C}$  и  $\epsilon_{C-H}$ , удовлетворяющие уравнениям (2) для разных алканов с наибольшей точностью, т. е., например, с минимальной средней квадратичной ошибкой. Величина этой ошибки характеризует суммарную ошибку возникающую как за счет приближенности принятой классификации связей, так и за счет принципиальной неточности уравнения (1) в применении к рассматриваемому ряду молекул.

Что касается самой классификации связей (А) и следующего из нее конкретного вида (2) уравнения (1), то легко видеть, в частности, что уравнение (2) не передает изомерного эффекта, так как по уравнению все изомеры алканов с данным числом атомов углерода должны иметь одинаковую энергию, тогда как экспериментальные данные показывают, что изомерные алканы могут отличаться по энергии образования на несколько (до 5) ккал/моль. Однако, несмотря на это, описанная классификация и основанные на ней уравнения для энергии образования молекул из атомов [в частности уравнение (2) для алканов] до сих пор используются разными авторами для оценок энергий образования молекул. В частности, классификация связей, основанная на классической теории, лежит в основе всей книги Коттрела [9]. Ясно, что таким путем могут быть по-

При практическом применении уравнения (1) разные авторы основывались на разных конкретных классификациях химических связей в алканах.

Различные классификации химических связей и конкретные формы уравнений. а. Классификация связей классической теории химического строения. Вскоре после создания теории химического строения А. М. Бутлеровым и после ус-



ны только очень грубые результаты, не представляющие большого интереса, так как они не отражают даже эффекта структурной изомерии, говоря уже об эффектах пространственной и поворотной изомерии молекул.

б. Классификация связей с учетом валентных состояний атомов и влияния ближайшего окружения связи. Поскольку свойства химической связи, вообще, и свойства связей C—C и C—H в алканах, в частности, определяются не только химической индивидуальностью связанных атомов и кратностью связи, но, как это было показано в ряде работ [4, 6, 10—12], зависят от валентных состояний связанных атомов и окружения связи, которым она находится в данной молекуле, уточнение классификации (А) может быть проведено при учете помимо химической индивидуальности связанных атомов и кратности связи также и валентных состояний связанных атомов и окружения связи. Для алканов, в частности, атомы углерода находятся во всех алканах в одном и том же валентном состоянии. То же имеет место и для атомов водорода. Поэтому для алканов в дополнение к химической индивидуальности связанных атомов и кратности связи должно быть учтено только окружение связи в рассматриваемой молекуле. Первым приближением при учете окружения той или другой конкретной связи C—C (или C—H) в данной молекуле является учет ее ближайшего окружения, т. е. учет влияния на нее атомов, непосредственно связанных с одним из двух атомов, образующих рассматриваемую связь.

Учет ближайшего окружения связи для построения классификации связей в углеводородах (в частности — в алканах) наиболее последовательно был проведен в ряде работ одного из авторов с сотрудниками [1—6]. При таком учете для связей C—C и C—H в алканах получается классификация (Б), приведенная в табл. 2.

Таблица 2

Классификация (Б) связей C—C и C—H в алканах при учете их ближайшего окружения; через  $C_i$  обозначены атом углерода в метане ( $i=0$ ), первичные ( $i=1$ ), вторичные ( $i=2$ ), третичные ( $i=3$ ) и четвертичные ( $i=4$ ) атомы углерода

Вид связи	Обознач. энергии связи данного вида	Число связей данного вида в молекуле $C_n H_{2n+2}$	Вид связи	Обознач. энергии связи данного вида	Число связей данного вида в молекуле $C_n H_{2n+2}$
$C_0-H$	$\epsilon_{C_0-H}$	$n_0$	$C_1-C_1$	$\epsilon_{C_1-C_1}$	$n_{11}$
$C_1-H$	$\epsilon_{C_1-H}$	$n_1$	$C_1-C_2$	$\epsilon_{C_1-C_2}$	$n_{12}$
$C_2-H$	$\epsilon_{C_2-H}$	$n_2$	$C_1-C_3$	$\epsilon_{C_1-C_3}$	$n_{13}$
$C_3-H$	$\epsilon_{C_3-H}$	$n_3$	$C_1-C_4$	$\epsilon_{C_1-C_4}$	$n_{14}$
		$\sum_i n_i = 2n + 2$	$C_2-C_2$	$\epsilon_{C_2-C_2}$	$n_{22}$
			$C_2-C_3$	$\epsilon_{C_2-C_3}$	$n_{23}$
			$C_2-C_4$	$\epsilon_{C_2-C_4}$	$n_{24}$
			$C_3-C_3$	$\epsilon_{C_3-C_3}$	$n_{33}$
			$C_3-C_4$	$\epsilon_{C_3-C_4}$	$n_{34}$
			$C_4-C_4$	$\epsilon_{C_4-C_4}$	$n_{44}$
					$\sum_{ij} n_{ij} = n - 1$

Уравнение (1) при использовании классификации (Б) принимает вид:

$$E_{C_n H_{2n+2}} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \leq j}}^4 n_{ij} \epsilon_{C_i-C_j} + \sum_{i=0}^3 n_i \epsilon_{C_i-H}. \quad (3)$$

В это уравнение для алканов входят четырнадцать величин энергий связей  $\epsilon_{C_i-C_j}$  и  $\epsilon_{C_i-H}$ . Однако связи  $C_0-H$  имеются только в метане, а  $C_1-C_1$  только в этане. Мы исключим из рассмотрения метан, тогда в уравнении (3) останется всего тринадцать разных видов связей  $C-H$  и  $C-H$ . Было показано [1,6], что между числами  $n_i$  и  $n_{ij}$  имеется следующая зависимость:

$$n_i = \frac{4-i}{i} \left( n_{ii} + \sum_{j=1}^4 n_{ij} \right), \quad (i = 1, 2, 3).$$

Если подставить эти уравнения в (3), то окажется, что уравнение можно привести к виду:

$$E_{C_n H_{2n+2}} = \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \leq j}}^4 n_{ij} A_{ij},$$

где

$$A_{ij} = \epsilon_{C_i-C_j} + \frac{4-i}{i} \epsilon_{C_i-H} + \frac{4-j}{j} \epsilon_{C_j-H} \quad (i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j).$$

Уравнения (3) и (5) были выведены в работе [1] и дают в настоящее время наиболее полное согласие между ходом экспериментальных и рассчитанных значений величин  $E_{C_n H_{2n+2}}$  для изомерных алканов, если для определения постоянных применяется метод наименьших квадратов, аналогично тому, что было указано выше для величин  $\epsilon_{C-C}$  и  $\epsilon_{C-H}$  в уравнении (2).

в. Упрощенная классификация связей  $C-C$  и  $C-H$ . В работах Х.С. Бадасарьяна [13] и Лайдлера [7] классификация (Б) не была проведена последовательно. В этих работах влияние ближайшего окружения на связь учитывалось только для связей  $C-H$ , а все связи  $C-C$  в алканах принимались эквивалентными. Очевидно, что такая классификация (В) связей  $C-C$  и  $C-H$  является частным случаем классификации (Б).

Таблица 3  
Классификация (В) при учете влияния ближайшего окружения только для связей  $C-H$

Вид связи	Обознач. энергии связи данного вида	Число связей данного вида в молекуле $C_n H_{2n+2}$
$C-C$	$\epsilon_{C-C}$	$n-1 = \sum_{ij} n_{ij}$
$C_0-H$	$\epsilon_{C_0-H}$	$n_0$
$C_1-H$	$\epsilon_{C_1-H}$	$n_1$
$C_2-H$	$\epsilon_{C_2-H}$	$n_2$
$C_3-H$	$\epsilon_{C_3-H}$	$n_3$

При этом уравнение (1) примет вид:

$$E_{C_n H_{2n+2}} = (n-1) \epsilon_{C-C} + \sum_{i=0}^3 n_i \epsilon_{C_i-H}$$

или, если исключить метан, то

$$E_{C_n H_{2n+2}} = (n-1) \epsilon_{C-C} + n_1 \epsilon_{C_1-H} + n_2 \epsilon_{C_2-H} + n_3 \epsilon_{C_3-H},$$

т. е. мы получим уравнение с четырьмя постоянными  $\epsilon_{C-C}$ ,  $\epsilon_{C_1-H}$ ,  $\epsilon_{C_2-H}$ ,  $\epsilon_{C_3-H}$  — величинами энергий связей  $C-C$  и  $C-H$  разных видов согласно этой классификации. Очевидно, тот же результат получится, если в выражениях (6) для  $A_{ij}$  положить все  $\epsilon_{C_i-C_j}$  одинаковыми и равными  $\epsilon_{C-C}$  и подставить их в уравнение (5). Действительно, если продолжать это и учесть (4), то получим уравнение (8). Таким образом, классификация (В) и уравнения (7) или (8) являются частным случаем классификации (Б) и уравнений (3) или (5). Естественно, что уравнение (8) хуже передает изомерный эффект в алканах, чем уравнение (5), поскольку в классификации связей, соответствующей уравнению (8), совсем не учтено влияние окружения на связи  $C-C$ .



г. Уточнение классификации связей с учетом поворотной изомерии. классификации (Б), рассмотренной выше, не было в явном виде учтено обстоятельство, что атомы, окружающие связи  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_3$ , могут иметь два различных стабильных шахматных расположения относительно этих связей \*. Назовем одно из этих расположений расположением (1), а другое расположением (2) соответственно тому, как это показано на рис. 3. Рассмотрим, например, два возможных стабильных расположения вокруг связи  $C_2-C_2$ , окружающих связь ближайших атомов. Эти расположения без поворота одной

групп  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  относительно дру-

гой вокруг оси связи  $C_2-C_2$  нельзя пространственно совместить друг с другом.

При наличии такого различия в двух стабильных расположениях

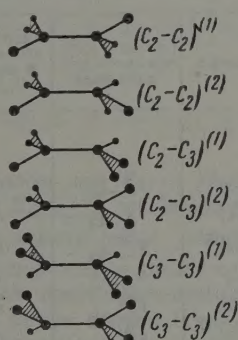


Рис. 3

Рис. 3. Пары стабильных (шахматных) равновесных конфигураций шести атомов, непосредственно связанных с атомами углерода, образующими связи  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_3$ ; одно из стабильных шахматных расположений отмечено индексом (1), другое — индексом (2). Малыми кружками изображены атомы водорода, большими — атомы углерода

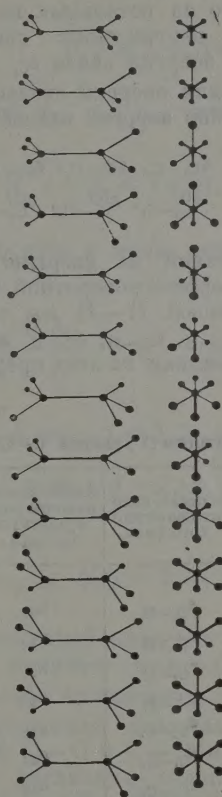


Рис. 4

Рис. 4. Виды связей  $C-C$  и расположение шести атомов, окружающих связь  $C-C$ , для связей различных видов в равновесных (шахматных) конфигурациях. Атомы водорода показаны маленькими кружками, атомы углерода — большими. Справа дана проекция на плоскость, перпендикулярную направлению  $C-C$  для рассматриваемой связи. Для связей  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_3$  имеется по два стабильных (шахматных) расположения шести окружающих атомов

заместителей вокруг связи  $C_2-C_2$  следует ожидать, что и влияние окружающих атомов для этих двух расположений на связь  $C_2-C_2$  будет

\* В работе Ю. А. Пентина [14] уже было показано, что в неявном виде уравнение учитывает эффект поворотной изомерии.

различно, так что мы должны различать энергии связей  $C_2-C_2$  двух разновидностей:  $\epsilon_{C_2-C_2}^{(1)}$  и  $\epsilon_{C_2-C_2}^{(2)}$ .

Из аналогичных соображений мы должны принять различными энергии каждой из двух разновидностей связей  $C_2-C_3$  и  $C_3-C_3$ , т. е. ввести новые независимые величины  $\epsilon_{C_2-C_3}^{(1)}$ ,  $\epsilon_{C_2-C_3}^{(2)}$ ,  $\epsilon_{C_3-C_3}^{(1)}$ ,  $\epsilon_{C_3-C_3}^{(2)}$ . Для связей  $C_i-C_j$  каждого из остальных видов возможно только одно стабильное расположение окружающих связи атомов и, следовательно, только одно значение энергии связи  $\epsilon_{C_i-C_j}$ . Таким образом, при учете поворотной изомерии для энергий связей  $C-C$  разных видов (рис. 4) получаем следующий набор энергий связей  $C_i-C_j$ :

$$\begin{aligned} \epsilon_{C_1-C_1}, \epsilon_{C_2-C_2}, \epsilon_{C_1-C_3}, \epsilon_{C_1-C_4}, \epsilon_{C_2-C_2}^{(1)}, \epsilon_{C_2-C_2}^{(2)}, \\ \epsilon_{C_2-C_3}^{(1)}, \epsilon_{C_2-C_3}^{(2)}, \epsilon_{C_3-C_3}^{(1)}, \epsilon_{C_3-C_3}^{(2)}, \epsilon_{C_2-C_4}, \epsilon_{C_3-C_4}. \end{aligned}$$

При учете влияния на энергию связи только ближайшего окружения каждой связи эффект поворотной изомерии не будет сказываться на связях  $C-H$ , для связей  $C-H$  мы получаем, как и раньше, четыре вида с энергиями  $\epsilon_{C_0-H}$ ,  $\epsilon_{C_1-H}$ ,  $\epsilon_{C_2-H}$ ,  $\epsilon_{C_3-H}$ . Классификация (Г) связей  $C-H$  и  $C-H$ , основанная на этих представлениях, приведена в табл. 4.

Таблица 4

Классификация (Г) связей  $C-C$  и  $C-H$  с учетом поворотной изомерии

Вид связи	Обознач. энергии связи данного вида	Число связей данного вида в молекуле $C_nH_{2n+2}$	Вид связи	Обознач. энергии связи данного вида	Число связей данного вида в молекуле $C_nH_{2n+2}$
$C_0-H$	$\epsilon_{C_0-H}$	$n_0$			
$C_1-H$	$\epsilon_{C_1-H}$	$n_1$	$(C_2-C_2)^{(2)}$	$\epsilon_{C_2-C_2}^{(2)}$	$n_{22}^{(2)}$
$C_2-H$	$\epsilon_{C_2-H}$	$n_2$	$(C_2-C_3)^{(1)}$	$\epsilon_{C_2-C_3}^{(1)}$	$n_{23}^{(1)}$
$C_3-H$	$\epsilon_{C_3-H}$	$n_3$	$(C_2-C_3)^{(2)}$	$\epsilon_{C_2-C_3}^{(2)}$	$n_{23}^{(2)}$
$C_1-C_1$	$\epsilon_{C_1-C_1}$	$n_{11}$	$C_2-C_4$	$\epsilon_{C_2-C_4}$	$n_{24}$
$C_1-C_2$	$\epsilon_{C_1-C_2}$	$n_{12}$	$(C_3-C_3)^{(1)}$	$\epsilon_{C_3-C_3}^{(1)}$	$n_{33}^{(1)}$
$C_1-C_3$	$\epsilon_{C_1-C_3}$	$n_{13}$	$(C_3-C_3)^{(2)}$	$\epsilon_{C_3-C_3}^{(2)}$	$n_{33}^{(2)}$
$C_1-C_4$	$\epsilon_{C_1-C_4}$	$n_{14}$	$C_3-C_4$	$\epsilon_{C_3-C_4}$	$n_{34}$
$(C_2-C_2)^{(1)}$	$\epsilon_{C_2-C_2}^{(1)}$	$n_{22}^{(1)}$	$C_4-C_4$	$\epsilon_{C_4-C_4}$	$n_{44}$

Опуская из рассмотрения метан (связь  $C_0-H$ ), получим теперь из (3) для  $E_{C_nH_{2n+2}}$  следующее выражение:

$$\begin{aligned} E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{\substack{i, j=1 \\ i, j \neq 2, 3; i \leq j}}^4 n_{ij} \epsilon_{C_i-C_j} + \sum_{\substack{i, j=2 \\ i \leq j}}^3 \bar{n}_{ij}^{(1)} \epsilon_{C_i-C_j}^{(1)} + \\ + \sum_{\substack{i, j=2 \\ i \leq j}}^3 \bar{n}_{ij}^{(2)} \epsilon_{C_i-C_j}^{(2)} + \sum_{i=1}^3 n_i \epsilon_{C_i-H}. \end{aligned} \quad (5)$$

Это выражение можно привести к виду, аналогичному (5), разными способами. Используем один из них, введем для связей  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$  и  $C_3-C_3$  величины

$$\epsilon_{C_i-C_j} = \frac{1}{3} \epsilon_{C_i-C_j}^{(1)} + \frac{2}{3} \epsilon_{C_i-C_j}^{(2)} \quad (i, j = 2, 3; i = j) \quad (1)$$



Тогда

$$\varepsilon_{C_i-C_j}^{(1)} = \varepsilon_{C_i-C_j} + \frac{2}{3} k_{ij} (-1)^{i+j} \quad (i, j = 2, 3; i \leq j), \quad (11)$$

$$\varepsilon_{C_i-C_j}^{(2)} = \varepsilon_{C_i-C_j} - \frac{1}{3} k_{ij} (-1)^{i+j},$$

где

$$k_{ij} = (\varepsilon_{C_i-C_j}^{(1)} - \varepsilon_{C_i-C_j}^{(2)}) (-1)^{i+j}, \quad (i, j = 2, 3; i \leq j). \quad (12)$$

Подставляя (11) в (9) и обозначая через  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{23}$ ,  $\alpha_{33}$  числа

$$\alpha_{ij} = \frac{n_{ij}^{-(1)}}{n_{ij}}, \quad \bar{n}_{ij}^{(1)} = \frac{N_{ij}^{(1)}}{N_A}, \quad (i, j = 2, 3; i \leq j), \quad (13)$$

где  $N_A$  — число Авогадро, а  $N_{ij}^{(1)}$  относится к молю вещества, получим

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \leq j}}^4 n_{ij} A_{ij}. \quad (14)$$

Здесь

$$A_{ij} = P_{ij}, \text{ если } i, j = 1, 2, 3, 4, \text{ но } i, j \neq 2, 3; i \leq j, \\ A_{ij} = P_{ij} + \left(\alpha_{ij} - \frac{4}{3}\right) k_{ij} (-1)^{i+j}, \text{ если } i, j = 2, 3; i \leq j, \quad (15)$$

причем

$$P_{ij} = \varepsilon_{C_i-C_j} + \frac{4-i}{i} \varepsilon_{C_i-H} + \frac{4-j}{j} \varepsilon_{C_j-H} \quad (i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j). \quad (16)$$

Таким образом при учете влияния поворотной изомерии получаем выражение для  $E_{C_nH_{2n+2}}$ , совпадающее (5), имеющее десять (при включении этана) или девять (если исключить этан) независимых постоянных  $A_{ij}$ .

д. *Классификация связей с дополнительными условиями.* В рассмотренной выше классификации (Б) связей С—С и С—Н принималось, что все десять видов связей С—С имеют различную энергию. Аналогично этому принималось, что энергии связей С—Н четырех видов также различны. При этом не накладывалось никаких условий, которые связывали бы энергии связей  $C_i-C_j$  различных видов между собой или энергии связей  $C_i-H$  различных видов между собой. Поэтому энергии связей  $C_i-C_j$  разных видов и энергии связей  $C_i-H$  разных видов являлись независимыми между собой постоянными, не связанными никакими дополнительными условиями. Рассмотрим теперь, как изменится выражение для энергии образования алкана, если на энергии связей  $C_i-C_j$  и  $C_i-H$  разных видов наложить некоторые связывающие их условия.

Наложим, в частности, следующие условия на энергии связей С—Н разных видов:

$$\varepsilon_{C_i-H} = \varepsilon_{C_0-H} + i\delta = h_0 + i\delta \quad (i = 0, 1, 2, 3), \quad (17)$$

т. е. примем, что энергия связей С—Н меняется линейно с изменением числа атомов углерода, с которыми связан атом углерода, образующий  $C_i-H$ .

Для связей  $C_i-C_j$  разных видов (исключая пока разновидности, обусловленные поворотной изомерией, введенные в пункте г), примем, что в каждом из рядов  $C_i-C_1$ ,  $C_i-C_2$ ,  $C_i-C_3$ ,  $C_i-C_4$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) энергия связей  $C_i-C_j$  меняется линейно. Это приводит к следующим

выражениям для энергий связей отдельных видов:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{C_1-C_i} &= h_{11} + (i-1) \Delta_1; \quad \varepsilon_{C_2-C_i} = h_{11} + 2\Delta_1 + (i-1) \Delta_3; \\ \varepsilon_{C_3-C_i} &= h_{11} + \Delta_1 + (i-1) \Delta_2, \quad \varepsilon_{C_4-C_i} = h_{11} + 3\Delta_1 + (i-1) \Delta_4 \end{aligned} \quad (18)$$

учитывая, что

$$\varepsilon_{C_i-C_j} = \varepsilon_{C_j-C_i}, \quad (19)$$

и применяя это условие к  $\varepsilon_{C_2-C_3}$ ,  $\varepsilon_{C_2-C_4}$  и  $\varepsilon_{C_3-C_4}$ , получим выражения, связывающие  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$ ,  $\Delta_4$ , в виде

$$\Delta_1 + 2\Delta_2 = 2\Delta_1 + \Delta_3, \quad \Delta_1 + 3\Delta_2 = 3\Delta_1 + \Delta_4, \quad 2\Delta_1 + 3\Delta_3 = 3\Delta_1 + 2\Delta_4. \quad (20)$$

Из этих условий следует, что

$$\Delta_3 = 2\Delta_2 - \Delta_1, \quad \Delta_4 = 3\Delta_2 - 2\Delta_1. \quad (21)$$

Подставляя выражения (21) в (18), получим окончательно для  $\varepsilon_{C_i-C_j}$  выражение

$$\begin{aligned} \varepsilon_{C_i-C_j} &= h_{11} + (2i + 2j - ij - 3) \Delta_1 + (i-1)(j-1) \Delta_2 \\ &\quad (i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j). \end{aligned} \quad (22)$$

Разновидности связей  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$  и  $C_3-C_3$ , обязанные поворотной изомерии, могут быть учтены, как это было сделано в пункте г в виде выражений (14). Таким образом приходим к классификации (Д) связей, приведенной в табл. 5.

Таблица 5  
Классификация (Д) связей С—С и С—Н [классификация (Г)  
с дополнительными условиями]

Вид связи	Обознач. для энергии связи данного вида	Число связей данного вида в молекуле $C_nH_{2n+2}$
$C_i-H$ $i = 0, 1, 2, 3$	$\varepsilon_{C_i-H} = h_0 + i\delta$	$n_i$
$(C_i-C_j)^l$ $i, j = 1, 2, 3, 4;$ $i \leq j; l = 1, 2$ для $i, j = 2, 3$	$\varepsilon_{C_i-C_j}^{(l)} = h_{11} + (2i + 2j - ij - 3) \Delta_1 + (i-1)(j-1) \Delta_2 +$ $+ \left(\frac{3-l}{3}\right) k_{ij} (-1)^{i+j+l-1}$	$n_{ij}^{(l)}$

Значения  $k_{ij}$  все равны нулю, кроме  $k_{22}$ ,  $k_{23}$  и  $k_{33}$ . Значения  $l$  все равны нулю, кроме связей  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$ , для которых  $l$  может принимать значения 1 и 2 соответственно двум поворотной-изомерным конфигурациям групп, связанных этими связями.

Повторяя вычисления, сделанные выше для  $E_{C_nH_{2n+2}}$ , приведем выражение для  $E_{C_nH_{2n+2}}$  к виду

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i, j=1 \atop i \leq j}^n n_{ij} B_{ij}, \quad (23)$$

где  $B_{ij}$  выражаются в виде:

$$\begin{aligned} B_{ij} &= D_{ij}, \text{ если } i, j = 1, 2, 3, 4, \text{ но } i, j \neq 2, 3; i \leq j \\ B_{ij} &= D_{ij} + \left(\alpha_{ij} - \frac{1}{3}\right) k_{ij} (-1)^{i+j}, \text{ если } i, j = 2, 3; i \leq j, \end{aligned} \quad (24)$$



причем

$$D_{ij} = h_{11} - 3\Delta_1 + \Delta_2 + 8\delta + \left(\frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j}\right)h_0 + (i+j)(2\Delta_1 - \Delta_2 - \delta) + ij(\Delta_2 - \Delta_1). \quad (25)$$

Вводя обозначения  $C$ ,  $h_0$ ,  $\Delta$  и  $\tau$ , получим

$$D_{ij} = C + \left(\frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j}\right)h_0 + (i+j)\Delta + (ij)\tau \quad (i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j). \quad (26)$$

Таким образом десять величин  $B_{ij}$  выражаются через четыре постоянные  $C$ ,  $h_0$ ,  $\Delta$ ,  $\tau$  и три постоянные  $f_{22}$ ,  $f_{23}$ ,  $f_{33}$

$$f_{ij} = \left(\alpha_{ij} - \frac{1}{3}\right)k_{ij}(-1)^{i+j} \quad (i, j = 2, 3; i \leq j), \quad (27)$$

т. е. всего через семь постоянных.

Рассмотрим еще частный случай уравнения (23) и выражений (25) и (27). Пренебрежем прежде всего различием в энергиях поворотных изомеров, т. е. положим  $k_{22} = k_{23} = k_{33} = 0$ . Кроме того, потребуем, чтобы приращения  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  были одинаковы  $\Delta_1 = \Delta_2$ . Из (21) тогда получим, что  $\Delta_1 = \Delta_2 = \Delta_3 = \Delta_4$ . Отсюда получим классификацию (Е) связей, приведенную в табл. 6. При этих условиях уравнение (23) для  $E_{C_nH_{2n+2}}$  формально не изменится, однако постоянные  $B_{ij}$  будут иметь другие значения:

$$B_{ij} = D_{ij} = h_{11} - 2\Delta_1 + 8\delta + \left(\frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j}\right)h_0 + (i+j)(\Delta_1 - \delta) \quad (i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j). \quad (28)$$

Таблица 6  
Классификация (Е) связей С—С и С—Н

Вид связи	Обознач. энергии связи	Число связей данного вида в молекуле $C_nH_{2n+2}$
С — Н	$\epsilon_{C_i-H} = h_0 + i\delta$	$n_i$
$C_i - C_j$	$\epsilon_{C_i-C_j} = h_{11} + (i+j-2)\Delta$	$n_{ij}$

Таким образом в рассматриваемом частном случае все постоянные  $B_{ij}$  (десять при включении этана) выражаются через три постоянные  $h_{11} - 2\Delta_1 + 8\delta$ ,  $h_0$ ,  $\Delta_1 - \delta$ , причем

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \leq j}}^4 n_{ij} B_{ij}, \quad (29)$$

где  $B_{ij}$  определяются по (28).

Определение разностей энергий поворотных изомеров. Величины  $D_{22}$ ,  $D_{23}$  и  $D_{33}$  из уравнений (24) и (25) могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} D_{22} &= B_{22} - \left(\alpha_{22} - \frac{1}{3}\right)k_{22} = C + 2h_0 + 4\Delta + 4\tau, \\ D_{23} &= B_{23} + \left(\alpha_{23} - \frac{1}{3}\right)k_{23} = C + \frac{4}{3}h_0 + 5\Delta + 6\tau, \\ D_{33} &= B_{33} - \left(\alpha_{33} - \frac{1}{3}\right)k_{33} = C + \frac{2}{3}h_0 + 6\Delta + 9\tau. \end{aligned} \quad (30)$$

Выразив из уравнений (24) постоянные  $C$ ,  $h_0$ ,  $\Delta$  и  $\tau$  через какие-либо четыре постоянные  $B_{ij}$  (исключая  $B_{22}$ ,  $B_{23}$  и  $B_{33}$ ), например через  $B_{12}$ ,

$B_{13}$ ,  $B_{14}$  и  $B_{24}$ , получим

$$\begin{aligned} B_{22} - \left(\alpha_{22} - \frac{1}{3}\right) k_{22} &= -\frac{7}{3} B_{12} + 6B_{13} - 3B_{14} + \frac{4}{3} B_{24}, \\ B_{23} + \left(\alpha_{23} - \frac{1}{3}\right) k_{23} &= \frac{5}{3} B_{12} - 4B_{13} + 2B_{14} - \frac{2}{3} B_{24}, \\ B_{33} - \left(\alpha_{33} - \frac{1}{3}\right) k_{33} &= \frac{2}{3} B_{12} - B_{13} + \frac{4}{3} B_{24}. \end{aligned} \quad (31)$$

Из экспериментально определенных значений  $B_{ij}$  могут быть рассчитаны три величины  $\left(\alpha_{ij} - \frac{1}{3}\right) k_{ij}$ . Если значения  $\alpha_{ij}$  известны для одной температуры, к которой относятся постоянные  $B_{ij}$ , то  $k_{ij}$  определяются, и наоборот.

В настоящее время нет данных по значениям  $\alpha_{22}$ ,  $\alpha_{23}$  и  $\alpha_{33}$  для газообразных алканов при 25° С. Однако из данных по отношению интенсивностей линий спектра комбинационного рассеяния для жидкого *n*-бутана [15] приближенно можно найти, что при 25°С  $\alpha_{22} = 0.86$ . Как было показано ранее [1, 6], уравнения (5), а следовательно, и (31) приложимы и к жидким углеводородам. При этом можно строго показать, что вместо постоянных  $B_{ij}$  для энергий образования из свободных атомов могут быть использованы постоянные для теплот сгорания соответствующих жидких углеводородов, рассчитанные ранее [1, 6]. Используя приведенные в указанной работе значения  $B_{ij}$  в уравнениях (31) и значение  $\alpha_{22} = 0.86$ , получим для жидких алканов значение  $k_{22}$ , равное 0,66 ккал/моль. По данным [15] экспериментальное значение этой величины, найденной по изменению отношения интенсивностей линий комбинационного рассеяния с температурой, для жидкого *n*-бутана составляет  $0,77 \pm 0,09$  ккал/моль, т. е. вычисленное значение  $k_{22} = 0,66$  ккал/моль (учитывая еще приближенность использованного значения  $\alpha_{22}$ ) находится в вполне удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Таким образом величины  $k_{ij}$ , определяющие разности энергий поворотных изомеров, принципиально могут быть определены из термодимических данных (постоянных  $B_{ij}$ ), относящихся к равновесным смесям поворотных изомеров, и знания величин  $\alpha$  при одной температуре.

О численных значениях энергий связей разных видов. Все описанные выше формы уравнений, кроме уравнений (2) и (7), не позволяют определить из экспериментальных значений  $E_{C_nH_{2n+2}}$  энергии связей С—С и С—Н отдельных видов, а только некоторые величины, которые являются линейными комбинациями энергий связей С—С и С—Н разных видов. Если использовать уравнение (2), в котором принимаются эквивалентными между собой все связи С—С и все связи С—Н, то из экспериментальных значений  $E_{C_nH_{2n+2}}$ \* могут быть определены в отдельности энергии связей С—С и С—Н. Если это определение провести из данных только по нормальным алканам, получим (в ккал/моль)  $\epsilon_{C-C} = 82,97$  и  $\epsilon_{C-H} = 98,56$ . Однако вычисленные с этими значениями энергии образования для разветвленных алканов дают расхождения с экспериментальными до 5 ккал/моль, что показывает, что эти значения являются очень грубыми, а классификация (А) связей, на которой они

\* Фактически, здесь и ниже в случае численных расчетов, мы вместо величин энергий образования молекул из свободных атомов пользуемся изменением тепло-содержаний при образовании молекулы из свободных газообразных атомов, т. е. вместо величин  $E_{C_nH_{2n+2}}$  используем соответствующие величины  $\Delta H_{C_nH_{2n+2}}$ , вычисленные с наиболее вероятным значением теплоты сублимации графита  $\Delta H_{C_{298.16}} = 170,917$  ккал/моль. Можно строго показать, что если какая-либо система уравнений для алканов со значениями  $E_{C_nH_{2n+2}}$  удовлетворяется при каких-либо численных значениях энергий связей отдельных видов, то она будет удовлетворяться и при замене значений  $E_{C_nH_{2n+2}}$  значениями  $\Delta H_{C_nH_{2n+2}}$ , только в последнем случае энергия связи каждого вида будет больше, чем в первом случае, точно на величину  $kT$ .

основаны, недостаточной для отображения даже в основном эффекта структурной изомерии. Поэтому эти значения не представляют большого интереса, они являются лишь некоторыми эффективными значениями и не передают различия в энергетических свойствах связей разных видов. Если рассчитать по экспериментальным значениям величины  $\epsilon_{C-C}$ ,  $\epsilon_{C_1-H}$ ,  $\epsilon_{C_2-H}$ ,  $\epsilon_{C_3-H}$ , входящие в уравнение (8), учитывая как нормальные, так и разветвленные алканы, то получим следующие значения:

$$\epsilon_{C-C} = 85,01; \epsilon_{C_1-H} = 98,16; \epsilon_{C_2-H} = 97,57; \epsilon_{C_3-H} = 97,39. \quad (31a)$$

Однако эти величины также могут рассматриваться только как эффективные, поскольку различия в энергиях связей  $C_i-C_j$  разных видов здесь не учтены. Поэтому и полученные различия в значениях  $\epsilon_{C-C}$ ,  $\epsilon_{C_1-H}$ ,  $\epsilon_{C_2-H}$ ,  $\epsilon_{C_3-H}$ , очевидно, неправильно передают действительные энергетические различия в свойствах этих связей. Более точные уравнения (5) и (23), учитывающие различия в энергиях связей  $C-C$  и  $C-H$  разных видов, дают возможность определить из экспериментальных данных только постоянные  $A_{ij}$  или  $B_{ij}$  соответственно. В случае уравнений (23) по значениям десяти постоянных  $B_{ij}$ , найденных из экспериментальных данных, могут быть рассчитаны семь постоянных  $C$ ,  $h_0$ ,  $\Delta$ ,  $\tau$ ,  $f_{22}$ ,  $f_{23}$ ,  $f_{33}$ . Однако из этих последних энергии связей  $C-C$  и  $C-H$  разных видов определены быть не могут без каких-либо дополнительных предположений. Одним из таких предположений, которое представляется разумным, может быть предположение о том, что энергия разрыва  $\epsilon_{C-H}^p$  связи  $C_i-H$  (т. е. отрыва атома водорода от атома  $C_i$ ) пропорциональна величине  $\epsilon_{C_0-H}$ . Для метана  $\epsilon_{C_0-H}^p$  по данным монографии Н. Н. Семенова [16] составляет  $101 \text{ ккал/моль}$ , для этана  $\epsilon_{C_1-H}^p - 98 \text{ ккал/моль}$ . Тогда для связей  $C_0-H$  (в метане) и  $C_1-H$  (в этане) получим

$$\frac{\epsilon_{C_1-H}}{\epsilon_{C_0-H}} = \frac{\epsilon_{C_1-H}^p}{\epsilon_{C_0-H}^p} = 0,97. \quad (32)$$

Уравнение (17) тогда можно записать в виде

$$\epsilon_{C_i-H} = h_0 (1 - 0,03i) \quad (i = 0, 1, 2, 3). \quad (33)$$

Зная величины  $C$ ,  $h_0$ ,  $\Delta$ ,  $\tau$ , вычисленные по экспериментальным данным, и добавляя к выражениям (25) условия (32), можно определить в отдельности величины  $h_{11}$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ . Тогда уравнение (22) будет иметь вид

$$\epsilon_{C_i-C_j} = 101,32 - 1,15(i+j) - 0,77(ij) \quad (i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j). \quad (34)$$

Выражения (33) и (34) дают следующие численные значения энергий связей отдельных видов\*:

$$\begin{aligned} \epsilon_{C_0-H} &= 99,07; & \epsilon_{C_1-H} &= 96,10; & \epsilon_{C_2-H} &= 93,13; & \epsilon_{C_3-H} &= 90,15; \\ \epsilon_{C_1-C_1} &= 98,25; & \epsilon_{C_1-C_2} &= 96,33; & \epsilon_{C_1-C_3} &= 94,41; & \epsilon_{C_1-C_4} &= 92,49; \\ & & \epsilon_{C_2-C_2} &= 93,64; & \epsilon_{C_2-C_3} &= 90,95; & \epsilon_{C_2-C_4} &= 88,26; \\ & & & & \epsilon_{C_3-C_3} &= 87,49; & \epsilon_{C_3-C_4} &= 84,08; \\ & & & & & & \epsilon_{C_4-C_4} &= 79,80. \end{aligned}$$

Таким образом, используя предположение (32), удается получить численные значения энергий связей  $C-H$  и  $C-C$  разных видов. Эти значения отображают изомерный эффект не хуже чем (31a), но из-за ненадежности (32) они дискуссионны.

\* Для связей  $C_2-C_2$ ,  $C_2-C_3$ ,  $C_3-C_3$  приводимые значения энергий являются некоторыми средними между энергиями этих связей  $(C_i-C_j)^{(1)}$  и  $(C_i-C_j)^{(2)}$  в двух возможных поворотных изомерах [см. уравнение (10)]. Однако из-за малости величин  $k_{ij}$  это несущественно для большинства целей. По формулам (11) могут быть вычислены в отдельности  $\epsilon_{C_i-C_j}^{(1)}$  и  $\epsilon_{C_i-C_j}^{(2)}$ , если известны  $k_{ij}$ .



### Квантово-механическое обоснование основных уравнений \*

Квантово-механическое обоснование уравнений (5) или (23) может быть дано на базе формулы М. Ф. Мамотенко [18]:

$$E = C + \sum_r \frac{A_{rr} - C_{rr} S_{rr}^2}{1 + S_{rr}^2} - \frac{1}{2} \sum_{r \neq s} \frac{A_{rs} - C_{rs} S_{rs}^2}{(1 + S_{rr}^2)(1 + S_{ss}^2)} = C + \sum_r B_{rr} - \frac{1}{2} \sum_{r \neq s} R_{rs} \quad (35)$$

которая переходит в формулу Слейтера [19]:

$$E = C + \sum_r A_{rr} - \frac{1}{2} \sum_{r \neq s} A_{rs}, \quad (36)$$

если положить  $S_{rr} = S_{ss} = S_{rs} = 0$ .

В формулах (35) и (36)  $C$  — полная кулоновская энергия молекулы,  $\sum_r B_{rr}$  — сумма по всем парам спаренных электронов, образующих валентные связи,  $A_{rr}$  — соответствующие обменные интегралы,  $C_{rr}$  — кулоновские,  $S_{rr}$  — неортогональность волновых функций электронов пары,  $\sum_{r \neq s} R_{rs}$  — сумма по всем парам неспаренных электронов, входящих в разрывные валентные связи, величины  $A_{rs}$ ,  $C_{rs}$  и  $S_{rs}$  для пары неспаренных электронов имеют тот же смысл, что и величины  $A_{rr}$ ,  $C_{rr}$  и  $S_{rr}$  для спаренных электронов. Для алканов кулоновская энергия  $C$  может быть записана в виде:

$$C = \sum_{CC} C_{CC}^\circ + \sum_{CH} C_{CH}^\circ + \\ + \sum_{(CC)'} C_{CC}' + \sum_{(CH)'} C_{CH}' + \sum_{(HH)'} C_{HH}' + \sum_{(CC)''} C_{CC}'' + \sum_{(CH)''} C_{CH}'' + \sum_{(HH)''} C_{HH}'' \dots, \quad (37)$$

где  $\sum_{CC} C_{CC}^\circ$  — кулоновская энергия пар атомов С, образующих химические связи между собой,  $\sum_{CH} C_{CH}^\circ$  — кулоновская энергия пар атомов (С и Н), образующих связи С—Н между собой,  $\sum_{(CC)'} C_{CC}'$  — кулоновская энергия пар атомов С, стоящих через один атом С в цепи химического действия,  $\sum_{(CC)''} C_{CC}''$  — кулоновская энергия пар атомов С, стоящих через два атома С в цепи химического действия. Аналогичный смысл имеют обозначения  $C_{CH}'$ ,  $C_{CH}''$ ,  $C_{HH}'$ ,  $C_{HH}''$  и т. д. Сумма  $\sum_r B_{rr}$  может быть представлена в виде:

$$\sum_r B_{rr} = \sum_{CC} B_{CC} + \sum_{CH} B_{CH}, \quad (38)$$

где  $\sum_{CC} B_{CC}$  — сумма обменных интегралов спаренных электронов, образующих связи С—С,  $\sum_{CH} B_{CH}$  — сумма обменных интегралов спаренных электронов, образующих связи СН. Сумма  $\sum_{r=s} R_{rs}$  может быть представ-

\* Другой вариант изложения этого вопроса дан в [17].

лена в виде:

$$\sum_{r \neq s} R_{rs} = 12 \sum_{CC} R_{CC}^{\circ} + 16 \sum_{(CC)'} R_{CC}' + 16 \sum_{(CC)''} R_{CC}'' + \dots \\ \dots + 3 \sum_{CH} R_{CH}^{\circ} + 4 \sum_{(CH)'} R_{CH}' + 4 \sum_{(CH)''} R_{CH}'' + \dots + \sum_{(HH)'} R_{HH}' + \sum_{(HH)''} R_{HH}'' + \dots, \quad (39)$$

где  $R_{CC}^{\circ}$  — обменный интеграл пары электронов по одному от каждого из двух атомов С, образующих химическую связь С—С,  $R_{CC}'$  — обменный интеграл пары неспаренных электронов по одному от каждого из атомов С, стоящих через один в цепи химического действия,  $R_{CC}''$  — то же для атомов С, стоящих через два в цепи химического действия и т. д., а суммирование ведется по парам связанных атомов СС, СН, парам атомов через один (СС)', (СН)' (НН)' и т. д. Принимая во внимание (37), (38) и (39), можем записать выражение (35) для алкана  $C_n H_{2n+2}$  в виде:

$$E_{C_n H_{2n+2}} = \sum_{CC} K_{CC} + \sum_{CH} K_{CH} + \sum_{(CC)'} K_{CC}' + \sum_{(CC)''} K_{CC}'' + \dots \\ \dots + \sum_{(CH)'} K_{CH}' + \sum_{(CH)''} K_{CH}'' + \dots \quad (40) \\ \dots + \sum_{(HH)'} K_{HH}' + \sum_{(HH)''} K_{HH}'' + \dots,$$

где

$$K_{CC} = C_{CC}^{\circ} + B_{CC} - 6R_{CC}^{\circ}, \quad K_{CC}' = C_{CC}' - 8R_{CC}', \quad K_{CC}'' = C_{CC}'' - 8R_{CC}'', \dots \quad (41)$$

$$K_{CH} = C_{CH}^{\circ} + B_{CH} - \frac{3}{2}R_{CH}^{\circ}, \quad K_{CH}' = C_{CH}' - 2R_{CH}', \quad K_{CH}'' = C_{CH}'' - 2R_{CH}'', \dots$$

$$K_{HH}' = C_{HH}' - \frac{1}{2}R_{HH}', \quad K_{HH}'' = C_{HH}'' - \frac{1}{2}R_{HH}'', \dots$$

В суммах (40) мы отбросим все члены, относящиеся к взаимодействиям частиц, стоящих более чем через два атома в цепи непосредственного химического действия, ограничиваясь выписанными. Примем теперь, что все углы в алканах тетраэдрические, все межъядерные расстояния в связях С—С равны между собой, все межъядерные расстояния в связях С—Н равны между собой\* и что практически существуют только «шахматные» поворотные изомеры молекул алканов. Тогда все члены внутри каждой из сумм  $\sum K_{CC}$ ,  $\sum K_{CH}$ ,  $\sum K_{CC}'$ ,  $\sum K_{CH}'$ ,  $\sum K_{HH}'$  равны между собой, а числа членов в каждой из этих сумм обозначим через  $x_{CC}$ ,  $x_{CH}$ ,  $y_{CC}$ ,  $y_{CH}$ ,  $y_{HH}$  соответственно. Величины  $K_{CC}'$ ,  $K_{CH}'$ ,  $K_{HH}'$  могут каждая иметь только два значения  $K_{CC}^q$  и  $K_{CC}^g$ ,  $K_{CH}^q$  и  $K_{CH}^g$ ,  $K_{HH}^q$  и  $K_{HH}^g$ , в зависимости от того, будут ли соответствующие пары атомов (СС)', (СН)', (НН)' иметь расположение транс- или гош- (поворотная изомерия). Обозначим число пар атомов (СС)', имеющих транс-расположение, через  $z_{CC}^t$ , гош-расположение — через  $z_{CC}^g$ . Аналогичные обозначения  $z_{CH}^t$ ,  $z_{CH}^g$ ,  $z_{HH}^t$ ,

\*Если принять (что более точно) одинаковыми межъядерные расстояния СС (или СН) только для связей одного и того же вида согласно классификации (Б), то величины  $K_{CC}$  и  $K_{CH}$  распадутся на виды  $K_{C_i C_j}$  и  $K_{C_i H}$  и в формуле (45) будут стоять  $K_{C_i C_j}$  и  $K_{C_i H}$  вместо  $K_{CC}$  и  $K_{CH}$ .

$z_{\text{HH}}^q$  введем для числа пар атомов  $(\text{CH})''$  и  $(\text{HH})''$ . Тогда (40) перепишем в виде:

$$E_{C_nH_{2n+2}} = x_{\text{CC}}K_{\text{CC}} + x_{\text{CH}}K_{\text{CH}} + y_{\text{CC}}K'_{\text{CC}} + y_{\text{CH}}K'_{\text{CH}} + y_{\text{HH}}K'_{\text{HH}} + z'_{\text{CC}}K'_{\text{CC}} + z'_{\text{CH}}K'_{\text{CH}} + z'_{\text{HH}}K'_{\text{HH}} + z''_{\text{CC}}K''_{\text{CC}} + z''_{\text{CH}}K''_{\text{CH}} + z''_{\text{HH}}K''_{\text{HH}}. \quad (41)$$

Числа  $x_{\text{CC}}$ ,  $x_{\text{CH}}$ ,  $y_{\text{CC}}$ ,  $y_{\text{CH}}$ ,  $y_{\text{HH}}$ ,  $z'_{\text{CC}}$  и т. д. могут быть выражены через  $n_{ij}$  в виде:

$$\begin{aligned} x_{\text{CC}} &= \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij}; & x_{\text{CH}} &= \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \left( \frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j} \right) n_{ij}; \\ y_{\text{CC}} &= \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \left( \frac{i-1}{2} + \frac{j-1}{2} \right) n_{ij}; & y_{\text{CH}} &= \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (4-i+4-j) n_{ij}; \\ y_{\text{HH}} &= \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \left[ \frac{(3-i)(4-i)}{2i} + \frac{(3-j)(4-j)}{2j} \right] n_{ij}. \end{aligned}$$

Далее, если  $\bar{n}_{ij}^{(l)} = \frac{N_{ij}^{(l)}}{N_A}$ , то

$$\begin{aligned} z'_{\text{CC}} &= \frac{1}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (i-1)(j-1) n_{ij} + \bar{n}_{22}^{(1)} + \bar{n}_{23}^{(2)} + 2\bar{n}_{33}^{(1)} + \bar{n}_{33}^{(2)}; \\ z''_{\text{CC}} &= \frac{2}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (i-1)(j-1) n_{ij} + \bar{n}_{22}^{(2)} + 2\bar{n}_{23}^{(1)} + \bar{n}_{33}^{(1)} + 2\bar{n}_{33}^{(1)} + 3\bar{n}_{33}^{(2)}; \\ z'_{\text{CH}} &= \frac{1}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 [(4-i)(j-1) + (4-j)(i-1)] n_{ij} + 2\bar{n}_{22}^{(2)} + 3\bar{n}_{23}^{(1)} + \bar{n}_{23}^{(2)} + 2\bar{n}_{33}^{(2)}; \end{aligned} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} z''_{\text{CH}} &= \frac{2}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 [(4-i)(j-1) + (4-j)(i-1)] n_{ij} + 4\bar{n}_{22}^{(1)} + 2\bar{n}_{22}^{(2)} + \\ &+ 2\bar{n}_{23}^{(1)} + 4\bar{n}_{23}^{(2)} + 4\bar{n}_{33}^{(1)} + 2\bar{n}_{33}^{(2)}; \end{aligned}$$

$$z'_{\text{HH}} = \frac{2}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (4-i)(4-j) n_{ij} + 2\bar{n}_{22}^{(1)} + \bar{n}_{22}^{(2)} + \bar{n}_{23}^{(2)} + \bar{n}_{33}^{(1)};$$

$$z''_{\text{HH}} = \frac{2}{3} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (4-i)(4-j) n_{ij} + 2\bar{n}_{22}^{(1)} + 3\bar{n}_{22}^{(2)} + 2\bar{n}_{23}^{(1)} + \bar{n}_{23}^{(2)} + \bar{n}_{33}^{(2)}.$$

Подставляя выражения (43) в (42), получим

$$E_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 n_{ij} B_{ij}, \quad (44)$$



е величины  $B_{ij}$  имеют вид\*:

$$B_{ij} = K_{CC} + \left(\frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j}\right)K_{CH} + \left(\frac{i-1}{2} + \frac{j-1}{2}\right)K'_{CC} + (4-i + 4-j)K'_{CH} +$$

$$\left[\frac{(3-i)(4-i)}{2i} + \frac{(3-j)(4-j)}{2j}\right]K'_{HH} + \frac{1}{3}(i-j)(j-1)[K^t_{CC} + 2K^q_{CC}] +$$

$$+ \frac{1}{3}[(4-i)(j-1) + (4-j)(i-1)][K^t_{CH} + 2K^q_{CH}] +$$

$$+ \frac{1}{3}(4-i)(4-j)[K^t_{HH} + 2K^q_{HH}] + f_{ij} \quad (i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j), \quad (45)$$

причем все величины  $f_{ij}$  равны нулю, кроме  $f_{22}, f_{23}, f_{33}$

$$f_{ij} = \left(\alpha_{ij} - \frac{1}{3}\right)[K^t_{CC} - K^q_{CC} - 2K^t_{CH} + 2K^q_{CH} + K^t_{HH} - K^q_{HH}](-1)^{i+j}$$

$$(i, j = 2, 3; i \leq j). \quad (46)$$

Таким образом мы получили уравнение (44), по форме совпадающее (5) или (23). Очевидно, что метод вывода уравнения (44), связывающего энергию образования со строением алкана, является общим и может быть применен к молекулам любого вида, причем полученные уравнения всегда будут эквивалентны тем, которые следуют из представлений о типах и видах (подтипах) химических связей, введенных ранее одним из авторов [1, 3, 4, 6].

### Выводы

1. Рассмотрен метод представления энергии молекулы как суммы энергий отдельных химических связей атомов на примере алканов. Установлено, что метод основывается на постулате, выражаемом основным уравнением метода [уравнение (1)], и на какой-либо принимаемой классификации химических связей в молекуле.

2. Показано, что в зависимости от классификации связей выводятся конкретные уравнения, выражающие связи между энергией образования строением молекулы.

3. Показано, что в настоящее время для алканов наиболее последовательной классификацией химических связей является классификация связей на 10 видов (подтипов) связи С—С и 4 вида (подтипа) связи С—Н, введенная ранее одним из авторов. Классификации связей Х. С. Багасарьяна — Лайдлера, принимающая один вид связи С—С и 4 вида связи С—Н и отчасти отражающая эффект структурной изомерии, и классификация связей классической теории, принимающих один вид связи С—С один вид связи С—Н и совсем не отражающая эффекта структурной изомерии, являются частными случаями классификации на 10 видов связи С—С и 4 вида связи С—Н, в настоящее время наиболее полно отображающей эффект структурной изомерии.

4. Показано, что классификация на 10 видов связи С—С и 4 вида С—Н включает эффект и поворотной изомерии. Показана возможность вычисления разности энергий поворотных изомеров по экспериментальным данным об их концентрациях при одной температуре и по значениям некоторых постоянных [уравнение (31)], полученных на основании термохимических данных по энергиям образования. Вычислена разность энергий поворотных изомеров для структурного элемента  $C_2 - C_2$  (*n*-бутан), равная 0,66 ккал/моль, вместо экспериментального значения 0,77 ккал/моль для *n*-бутана.

\* В аналогичных выражениях для  $B_{ij}$  в [17] допущены опечатки; нужно опустить знак  $\Sigma$  и множитель  $n_{ij}$  в последних трех членах формулы (7) этой работы; правильный вид  $B_{ij}$  устанавливается формулой (45).

5. Дано квантово-механическое обоснование уравнений первого рода с точки зрения метода локализованных валентных пар на основе формулы Слейтера и ее обобщения — формулы Мамотенко и показано, что постоянные, входящие в уравнение (5) первого метода, могут быть выражены через соответствующие квантово-механические интегралы.

6. Указано, что метод квантово-механического вывода уравнений первого метода может быть использован для молекул любых классов и при помощи этого метода всегда будут получаться (при учете только ближайшего окружения связи) уравнения, аналогичные тем, которые следуют из представлений о типах и видах химических связей, введенных ранее одним из авторов.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
16.II.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 75, 819, 1950.
2. В. М. Татевский, В. В. Коробов и Э. А. Менджерицкий, Докл. АН СССР, 78, 67, 1951.
3. В. М. Татевский, Ж. физ. химии, 25, 241, 1951.
4. В. М. Татевский, Диссертация, Московский университет, 1951.
5. H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263, 1952.
6. В. М. Татевский. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, 1953.
7. K. J. Laidler, Canad. J. Chem., 34, 626, 1956.
8. I. B. Greenfield and F. D. Rossin, J. Phys. Chem., 62, 271, 1958.
9. Т. Коттрел, Прочность химических связей. ИИЛ, М., 1956.
10. В. М. Татевский. Докл. АН СССР, 74, 287, 1950.
11. В. М. Татевский, Докл. АН СССР, 101, 515, 901, 1955; Уч. зап. МГУ, вып. 174, 235, 1955.
12. В. М. Татевский и Ю. А. Пентин. Вестн. МГУ, № 2, 1955.
13. X. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 24, 1326, 1950.
14. Ю. А. Пентин, Диссертация, Хим. фак. МГУ, 1955.
15. G. I. Szasz, N. Sheppard and D. H. Rank, J. Chem. Phys., 16, 70, 1948.
16. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958.
17. В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Докл. АН СССР, 126, 823, 1959.
18. М. Ф. Мамотенко, Сборник работ по физической химии, М.—Л., 1947.
19. J. C. Slater, Phys. Rev., 38, 1109, 1931.



## К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РАСТВОРОВ

Е. А. Укше

В настоящей работе излагаются результаты экспериментального измерения катодной поляризации при электроосаждении металлов.

### Экспериментальная часть

Медно-пирофосфатные электролиты. Медно-пирофосфатный электролит является чрезвычайно удобным объектом для изучения катодных процессов. Кроме того, он имеет и самостоятельное значение в гальванотехнике. Катодная поляризация при электроосаждении меди из пирофосфатных электролитов изучалась ранее С. В. Горбачевым и А. В. Измайловым [1], а также нами [2], но в этих работах не было достаточной полноты: либо упускалось отклонение выхода по току меди от 100%, либо изучался слишком узкий интервал составов и плотностей тока. Поэтому мы предприняли серию измерений катодной поляризации в растворах общего состава  $0,04 \text{ M CuSO}_4 + 0,09\text{--}0,19 \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  при плотностях тока от 0,4 до  $3,0 \text{ mA/cm}^2$ .

Измерения велись в ячейке емкостью 250 мл в атмосфере воздуха или водорода. Катод и анод — платиновые, омедненные в сернокислом электролите, причем нерабочая сторона катода заплывалась стеклом. Определения выхода по току производились в трех отдельных ячейках со съемным катодом, которые заполнялись одним и тем же раствором. Все ячейки включались в цепь последовательно и помещались в термостат. Измерения велись при  $25 \pm 0,5^\circ \text{C}$ . Перемешивание растворов отсутствовало.

Для определения катодных потенциалов применялся специально проградуированный милливольтметр с ламповым усилителем ЛЛПУ-1. Цена деления милливольтметра составляла 1 мВ. Вероятное отклонение при измерении потенциала с насыщенным каломельным электродом сравнения определялось из предположения о нормальном распределении по уравнению [3]:

$$\sigma_\varphi = 0,675 \sqrt{\frac{\sum y_i}{n}},$$

где  $n$  — общее число измерений данной величины, о которых предполагается, что они проведены с равной точностью (во всех опытах  $n = 3$ );  $y_i$  — отклонения отдельных измерений данной величины от среднего арифметического. Вероятное отклонение при измерении потенциала составляло в нашем случае 2—3 мВ.

Величина электрического тока измерялась миллиамперметром с ценой деления 0,05 мА. Поскольку выход по току определялся с отклонением 2—3%, то вероятное отклонение в определении тока электроосаждения составляет не более  $0,03 \text{ mA/cm}^2$ .

Таким образом, относительная точность в определении потенциала была значительно выше, чем в определении тока электроосаждения. Это обстоятельство связано с отклонением выхода по току от единицы. Результаты измерений собраны в табл. 1.

Если исходить из анализа состава электролита и констант нестойкости пирофосфатных комплексов меди, то для раствора  $0,04 \text{ M CuSO}_4 + 0,09 \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  получим приближенно

$$c_{\text{Cu}^{2+}} \simeq 10^{-8,1} \text{ г-ион / л}; \quad c_{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}} \simeq 10^{-5} \text{ г-ион / л}; \\ c_{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}} \simeq 4 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион / л},$$

для раствора  $0,04 \text{ M CuSO}_4 + 0,19 \text{ M Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , аналогично

$$c_{\text{Cu}^{2+}} \simeq 10^{-11,5} \text{ г-ион / л}; \quad c_{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}} \simeq 10^{-6,6} \text{ г-ион / л}; \\ c_{[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{4-}} \simeq 4 \cdot 10^{-2} \text{ г-ион / л}.$$

Т а б л и ц а 1

Катодная поляризация при электроосаждении меди из пиррофосфатных электролитов

I, мА/см <sup>2</sup>	c Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,09 M φ <sub>1</sub> = 0, 105 V				c Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,11 M φ <sub>2</sub> = 0,065 V				c Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,13 M φ <sub>3</sub> = 0,045 V				c Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,15 M φ <sub>4</sub> = 0,020 V				c Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,17 M φ <sub>5</sub> = 0,008 V				c Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> = 0,19 M φ <sub>6</sub> = 0,002 V			
	A		i	Δφ	A		i	Δφ	A		i	Δφ	A		i	Δφ	A		i	Δφ	A		i	Δφ
	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i	A	i
3,0	0,55	0,65	1,157	0,543	1,63	1,107	—	0,540	1,62	1,090	1,087	0,545	1,63	1,066	1,066	0,54	1,62	1,077	—	0,54	1,62	1,077	—	
2,8	0,58	1,62	1,102	0,58	1,62	1,060	—	0,575	1,61	1,039	1,027	0,58	1,62	1,045	1,045	0,57	1,60	1,018	—	0,57	1,60	1,018	—	
2,6	0,62	1,61	1,064	0,62	1,61	1,020	—	0,615	1,60	1,014	0,997	0,62	1,61	1,000	1,000	0,61	1,59	0,977	—	0,61	1,59	0,977	—	
2,4	0,67	1,60	1,054	0,67	1,60	1,000	—	0,670	1,598	1,000	0,942	0,66	1,58	0,930	0,930	0,65	1,56	0,930	—	0,65	1,56	0,930	—	
2,2	0,72	1,58	0,977	0,72	1,58	0,962	—	0,700	1,54	0,934	0,905	0,70	1,54	0,897	0,897	0,70	1,54	0,907	—	0,70	1,54	0,907	—	
2,0	0,76	1,52	0,937	0,77	1,54	0,900	—	0,730	1,46	0,870	0,842	0,73	1,46	0,842	0,842	0,75	1,50	0,877	—	0,75	1,50	0,877	—	
1,8	0,80	1,44	0,887	0,81	1,46	0,840	—	0,770	1,39	0,817	0,807	0,78	1,40	0,807	0,807	0,77	1,38	0,821	—	0,77	1,38	0,821	—	
1,6	0,84	1,34	0,837	0,85	1,36	0,782	—	0,820	1,31	0,782	0,762	0,82	1,31	0,762	0,762	0,79	1,26	0,750	—	0,79	1,26	0,750	—	
1,4	0,89	1,24	0,772	0,89	1,24	0,730	—	0,860	1,20	0,734	0,717	0,86	1,20	0,717	0,717	0,83	1,16	0,723	—	0,83	1,16	0,723	—	
1,2	0,92	1,10	0,707	0,91	1,09	0,672	—	0,890	1,07	0,690	0,669	0,88	1,06	0,669	0,669	0,86	1,03	0,653	—	0,86	1,03	0,653	—	
1,0	0,94	0,94	0,644	0,93	0,93	0,610	—	0,920	0,92	0,629	0,627	0,92	0,92	0,627	0,627	0,89	0,89	0,623	—	0,89	0,89	0,623	—	
0,8	0,95	0,76	0,562	0,95	0,76	0,547	—	0,940	0,75	0,548	0,549	0,94	0,75	0,549	0,549	0,93	0,74	0,563	—	0,93	0,74	0,563	—	
0,6	0,96	0,58	0,464	0,96	0,58	0,470	—	0,960	0,58	0,480	0,477	0,955	0,57	0,477	0,477	0,95	0,57	0,483	—	0,95	0,57	0,483	—	
0,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,377	0,97	0,39	0,377	0,377	0,97	0,39	0,423	—	0,97	0,39	0,423	—	



Таким образом, наиболее вероятным является разряд ионов  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ , концентрация которых в растворе значительно превышает концентрации всех других ионов комплексного ансамбля.

Достаточно высокая прочность комплекса  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$  (константа нестойкости иона  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-} K_2 = 0,22 \cdot 10^{-10}$ , а константа нестойкости иона  $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-} K_1 = 0,56 \cdot 10^{-6}$ ) указывает на возможность замедленного разряда.

Равновесные потенциалы медного электрода в изученных электролитах лежат между 0,105 и  $-0,002$  В, и поверхность медного электрода во всех случаях заряжена отрицательно \*, так как разряжающиеся комплексы также заряжены отрицательно, то, очевидно, химическая поляризация должна достигать заметных значений. Учитывая наличие концентрационной и химической поляризации, следовало ожидать с учетом эффекта О. А. Есина (влияние концентрации адденда на потенциал) следующую зависимость поляризации от плотности тока электроосаждения:

$$\Delta\varphi = a + b \lg \frac{i \left( 1 + n \frac{c_{\varphi}}{c_a i_{\text{пр}}} i \right)^n}{1 - \frac{i}{i_{\text{пр}}}}, \quad (1)$$

где  $a = \text{const}$ ;  $b = \frac{2,3 RT}{z_{\text{K}} F \alpha}$ ;  $z_{\text{K}}$  — заряд ионов меди,  $0 \leq \alpha \leq 1$ ;  $n$  — координационное число разряжающегося комплекса;  $c_{\varphi}$  — концентрация разряжающегося комплекса (т. е.  $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ );  $c_a$  — концентрация ионов адденда (т. е.  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ );  $i_{\text{пр}}$  — предельная плотность тока, определяемая графически.

В случае разряда  $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ -ионов уравнение (1) принимает вид

$$\Delta\varphi = a + b \lg \frac{\left( 1 + 1,21 \frac{c_Q}{c_a} i \right)^n i}{1 - 1,605 i},$$

так как  $i_{\text{пр}} = 1,65 \text{ mA/cm}^2$  для всех изученных растворов, а  $n = 2$ . Коэффициент  $1,21 c_Q/c_a$  для растворов, содержащих 0,09; 0,11; 0,13; 0,15; 0,17 и 0,19 М  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , соответственно равен 4,72; 1,62; 0,98; 0,69; 0,54 и 0,44. Таким образом, для шести изученных электролитов связь между величиной поляризации и плотностью тока выражается уравнениями \*\*

$$\Delta\varphi_1 = 0,240 + 0,230 \lg \frac{(1 + 4,72 i)^2}{1 - 0,605 i} i; \quad (2)$$

$$\Delta\varphi_2 = 0,340 + 0,24 \lg \frac{(1 + 1,62 i)^2}{1 - 0,605 i} i; \quad (3)$$

$$\Delta\varphi_3 = 0,410 + 0,24 \lg \frac{(1 + 0,97 i)^2}{1 - 0,605 i} i; \quad (4)$$

$$\Delta\varphi_4 = 0,430 + 0,240 \lg \frac{(1 + 0,69 i)^2}{1 - 0,605 i} i; \quad (5)$$

$$\Delta\varphi_5 = 0,450 + 0,240 \lg \frac{(1 + 0,54 i)^2}{1 - 0,605 i} i; \quad (6)$$

$$\Delta\varphi_6 = 0,460 + 0,26 \lg \frac{(1 + 0,44 i)^2}{1 - 0,605 i} i. \quad (7)$$

\* По нашим измерениям потенциал нулевого заряда меди в пирофосфатном растворе  $\varphi_N = 0,15$  В.

\*\* Следует учитывать, что данные, полученные ранее [2], могли быть искажены из-за попадания в электролит хлор-иона [4].

Значения постоянных коэффициентов  $a$  и  $b$  находились методом наименьших квадратов, причем за более точную переменную принималась в соответствии со сказанным выше величина катодной поляризации.

Сопоставление опытных точек с теоретическими кривыми, произведенное на рис. 1, показывает, что последние достаточно точно описывают зависимость поляризации от плотности тока и от концентрации свободного пирофосфата (рис. 2). Зависимость катодной поляризации от концентрации пирофосфатного иона  $P_2O_4^{4-}$  при постоянной плотности тока, как видно из рис. 3, носит довольно сложный характер. Это объясняет противоречивость данных отдельных исследователей, утверждающих

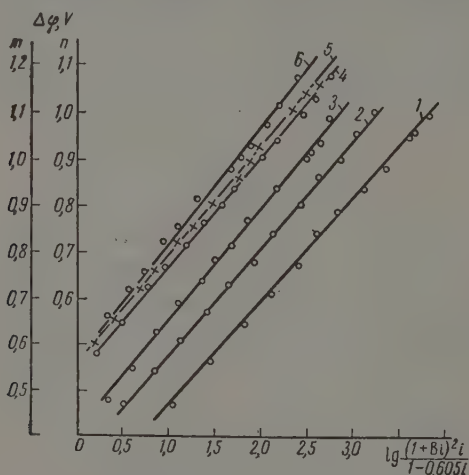


Рис. 1. Катодная поляризация в медно-пирофосфатных электролитах:

1 —  $c_a = 0,01$  М; 2 —  $c_a = 0,03$  М; 3 —  $c_a = 0,05$  М;  
4 —  $c_a = 0,07$  М; 5 —  $c_a = 0,09$  М; 6 —  $c_a = 0,01$  М

что либо поляризация возрастает с ростом концентрации ионов  $P_2O_4^{4-}$ , либо уменьшается. По рис. 3 очевидно, что оба эффекта могут быть наблюдаемы.

Ранее мы приписывали [2] уменьшение поляризации с ростом концентрации пирофосфата изменению константы,  $a$ , как видно из рис. 3, такое допущение неосновательно. В действительности это уменьшение проявляется как результат совместного действия эффекта О. А. Есина [коэффициент  $b = 2c_Q / ca i_{np}$  в уравнении (1)] и зависимости коэффициента  $b$  в уравнении (1) от концентрации. Из графика следует также, что в согласии с теорией зависимость  $a - \lg c_a$  выражается прямой линией. Однако против ожидания имеет место не снижение, а увеличение константы  $a$  с ростом  $\lg c_a$  и, кроме того, наклон прямой (0,22) заметно превышает теоретический. Это обстоятельство может быть связано исключительно с зависимостью  $\phi_1$ -потенциала от  $c_a$ . Таким образом, уравнения (2)—(7) должны быть заменены на

$$\Delta\phi = 0,68 + 0,22 \lg c_a + b \lg \frac{(1+Bi)^2}{1-0,605i} i, \quad (8)$$

где для  $c_a = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,09; 0,11$  имеем соответственно  $B = 4,72; 1,62; 0,97; 0,69; 0,54; 0,44$  и  $b = 0,23; 0,24; 0,24; 0,24; 0,24; 0,26$ .

Зависимость константы  $b$  от концентрации свободного пирофосфата незначительна. Опытные данные показывают, что  $b$  не зависит от  $c_a$ .

интервале 0,03—0,09 г-ион/л. Поскольку

$$b = \frac{RT}{\alpha z_R F} = \frac{0,03}{\alpha},$$

соответствующие значения коэффициента  $\alpha$ :

$$\alpha_1 = 0,130; \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_4 = \alpha_5 = 0,125; \\ \alpha_6 = 0,111.$$

ти значения коэффициента  $\alpha$  близки к тем, которые были нами получены для концентрированных пирофосфатных электролитов ( $\alpha \approx 0,1$  [4]). Некоторое увеличение коэффициента  $\alpha$  при больших концентрациях свобод-

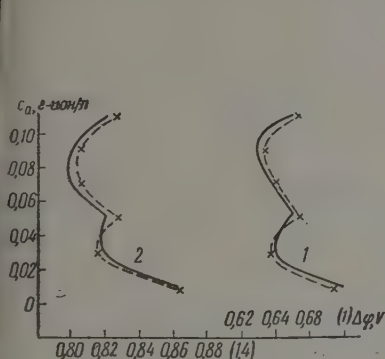


Рис. 2

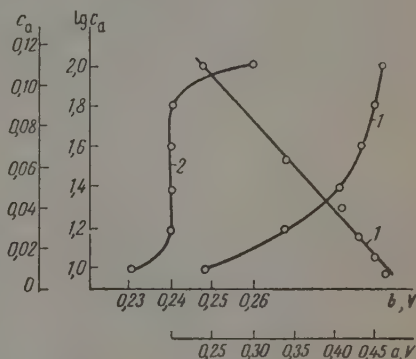


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость катодной поляризации от концентрации свободного пирофосфата. Сплошные линии — рассчитаны по уравнениям (2) — (7), пунктирные линии — опытные данные: 1 — 1 мА; 2 — 1,4 мА

Рис. 3. Зависимость коэффициентов: 1 —  $a$  и 2 —  $b$  от концентрации свободного пирофосфата

ного пирофосфата вряд ли может быть объяснено ошибками измерения и, вероятно, связано с изменением расстояния между поверхностью металла и минимумом потенциальной кривой разряжающегося иона в комплексе. Вообще низкие значения коэффициента  $\alpha$  характерны для пирофосфатных электролитов и могут быть обусловлены существованием специфического адсорбционного слоя [4].

Медный щавелевокислый электролит. Электроосаждение меди из щавелевокислых электролитов изучалось нами при 25° С в растворах 0,01M CuSO<sub>4</sub> + 0,04 и 0,05M Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Полученные при этом результаты почти не отличались от найденных ранее в работе, выполненной совместно с А. И. Левиным [2]. Однако при обработке результатов мы пренебрегали эффектом Есина, что, естественно, препятствовало правильному истолкованию поляризационных кривых. Предельная плотность тока для обоих растворов была равна 0,77 мА/см<sup>2</sup>. Выход по току при плотностях тока, меньших предельной, практически не отличался от 100%.

Для получения уравнения катодной поляризации следует прежде всего определить ионный состав растворов. Анион щавелевой кислоты, по-видимому, в состоянии образовывать комплексы с ионом Cu<sup>2+</sup>. Константа нестойкости первого из этих ионов была определена многими исследователями и может быть принята равной  $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-9}$  [2]. Константа нестойкости соединения CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> может быть оценена, исходя из следующих соображений.

Прочность комплексных соединений определяется, главным образом, зарядом, радиусом и строением электронных оболочек ионов, образу-



пких комплексов. С этой точки зрения, прочность комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  должна занимать промежуточное положение между прочностью оксалатных комплексов никеля и цинка.

Величины последовательных констант нестойкости связаны между собой определенной зависимостью, которая выражается либо уравнением А. К. Бабко [5]:

$$\lg K_1 = \alpha \lg K_2,$$

либо уравнением ван-Панталееона [6]

$$\lg K_1 = \beta + \lg K_2.$$

Для оксалатных комплексов никеля  $\lg K_2 = -6,5$ ;  $\lg K_1 = 5,3$  и следовательно,  $\alpha_{\text{Ni}} = 1,23$ ;  $\beta_{\text{Ni}} = -1,20$ .

Для оксалатных комплексов цинка  $\lg K_2 = -7,4$ ;  $\lg K_1 = -4,9$  и следовательно,  $\alpha_{\text{Zn}} = 1,54$ ;  $\beta_{\text{Zn}} = -2,50$  [8].

Считая, что

$$\alpha_{\text{Cu}} \approx \frac{\alpha_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{Zn}}}{2}; \quad \beta_{\text{Cu}} \approx \frac{\beta_{\text{Ni}} + \beta_{\text{Zn}}}{2},$$

получим  $\alpha = 1,37$ ;  $\beta = -1,85$  и, таким образом, расчет константы нестойкости по уравнению А. К. Бабко дает  $\lg K_1 = -6,30$ , а по уравнению ван-Панталееона  $\lg K_1 = -6,85$ . Примем среднее значение  $\lg K_1 = -6,6$ .

Пользуясь уравнениями

$$\lg c_1 = \lg a_{\text{Cu}} + \lg c_{\text{ox}} + \lg \gamma_{\text{ox}} - \lg K_1 = \lg x_1 + \lg c_{\text{ox}};$$

$$\lg c_2 = \lg a_{\text{Cu}} + 2 \lg c_{\text{ox}} + \lg \gamma_{\text{ox}} - \lg K_2 = \lg x_2 + 2 \lg c_{\text{ox}};$$

$$c_1 + c_2 = 0,01,$$

и вычисляя коэффициенты активности по приближенному уравнению Дэвиса [8]

$$\lg \gamma = -0,5 z^2 \left( \frac{\sqrt{\Gamma}}{1 + \sqrt{\Gamma}} - 0,20 \Gamma \right),$$

где  $\Gamma$  — ионная сила раствора, находим концентрации ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  и  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  в исследованных электролитах (табл. 2).

Таблица 2

$\varphi_p, \text{V}$	$\lg a_{\text{Cu}}$	$\Gamma$	$\lg \gamma_{\text{ox}}$	$x_1$	$x_2$	$c_{\text{ox}}$	$c_1$	$c_2$
0,132	-7,11	0,07	-0,39	0,126	15,85	0,0214	0,0037	0,0063
0,123	-7,42	0,09	-0,43	0,056	7,68	0,0338	0,0019	0,0081

Таблица 3

Катодная поляризация при осаждении меди из оксалатных растворов

$i, \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$c \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,04M; \varphi_1 = 0,132V$			$c \text{ Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0,05M; \varphi_2 = 0,123V$		
	$\Delta \varphi$	$\lg R(i)$	$\lg Q(i)$	$\Delta \varphi$	$\lg R(i)$	$\lg Q(i)$
0,27	0,126	-0,223	-0,333	0,104	-0,257	-0,365
0,36	0,140	0,038	-0,105	0,116	-0,007	-0,147
0,45	0,155	0,285	0,112	0,127	0,232	0,061
0,54	0,167	0,550	0,348	0,139	0,485	0,288
0,64	0,188	0,919	0,687	0,153	0,850	0,617
0,73	0,221	1,532	1,275	0,178	1,457	1,197

Отсюда член, определяющий величину эффекта Есина и предположе-  
ние о разряде ионов  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$

$$\lg(1 + 0,433 i) \text{ и } \lg(1 + 0,136 i),$$

при разряде ионов  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$

$$\lg(1 + 0,742 i)^2 \text{ и } \lg(1 + 0,567 i)^2.$$

Результаты измерений и расчетов приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, опытные точки достаточно хорошо уклады-  
ются в уравнения:

для первого раствора

$$\Delta\varphi_1 = 0,138 + 0,054 \lg R(i)$$

или

$$\Delta\varphi_1 = 0,146 + 0,060 \lg Q(i);$$

для второго раствора

$$\Delta\varphi_2 = 0,116 + 0,043 \lg R(i)$$

или

$$\Delta\varphi_2 = 0,122 + 0,049 \lg Q(i);$$

где

$$\lg R(i) = \lg \frac{(1 + 0,742 i)^2}{1 - 1,36 i}; \quad \lg \frac{(1 + 0,567 i)^2}{1 - 1,36 i};$$

$$\lg Q(i) = \lg \frac{(1 + 0,433 i)}{1 - 1,36 i}; \quad \lg \frac{(1 + 0,136 i)}{1 - 1,36 i}.$$

Согласно критерию Гаусса наилучшее приближение дается уравнением,  
обеспечивающим минимум для суммы квадратов отклонений значений  $\varphi$ ,  
т. е.  $\Omega = \sum \delta\varphi^2 = \min$ .

Этому условию наилучшим образом отвечают опытные данные, опи-  
сываемые уравнениями, исходящими из разряда анионов  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  \*.  
Однако непонятным является отсутствие зависимости предельной плот-  
ности тока от состава раствора и от концентрации ионов  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ .  
Это может быть связано с тем, что при стационарном электролизе избыток  
ионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  в прикатодном слое сильно возрастает и, в связи с этим,  
концентрация  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  оказывается здесь гораздо выше, чем во всем объеме.

Нетрудно видеть, что для шведскофосфорных растворов увеличение кон-  
центрации иона-аддента ведет к уменьшению константы  $\alpha$  от 0,138 до  
0,116 В и к увеличению константы замедленного разряда  $\alpha$ , которая для  
первого раствора равна 0,56, а для второго — 0,76.

### Выводы

1. Исследована катодная поляризация в серии медно-шведскофосфорных  
электролитов. Показано, что величина поляризации определяется кон-  
центрационной поляризацией и эффектом Есина, так и замедленным  
разрядом. Показано, что константа замедленного разряда для этих рас-  
творов имеет очень малые значения и зависит от состава раствора. Пока-  
зано, что наиболее вероятным является разряд ионов  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ .

2. Исследована катодная поляризация в серии медно-шведскофосфорных  
электролитов. Показано, что наиболее вероятным является разряд ионов  
 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  и что константа замедленного разряда зависит от состава  
раствора, увеличиваясь с ростом концентрации оксалата.

Получено  
12.VIII.1957

\* Заметим, что если принять эффект Есина, как это сделано ранее [2],  
критерий Гаусса имеет порядок  $10^{-5}$ — $10^{-6}$ , т. е. в 10—15 раз ниже, чем для  
уравнения (1).

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, А. В. Измайлов, Ж. физ. химии, 25, 2384, 1951.
2. Е. А. Укше, А. И. Левин, Ж. физ. химии, 27, 1396, 1953.
3. А. Уорсинг, Д. Геффнер, Методы обработки экспериментальных данных ИИЛ, Москва, 1953.
4. Е. А. Укше, А. И. Левин, Труды Совещания по вопросам влияния повелостноактивных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1956 г., стр. 1.
5. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворе, Киев, 1955.
6. С. van Ranthaleon, Recueil trav. chim., 76, 2153, 1954.
7. К. Б. Яцимирский, Успехи химии, 22, 410, 1953.
8. К. Б. Яцимирский, Ж. неорганической химии, 2, 491, 1957.

## ON THE THEORY OF THE ELECTRODEPOSITION OF METALS FROM COMPLEX SOLUTIONS

*E. A. Ukshe (Berezniiki)*

## Summary

Cathodic polarization in a series of copper pyrophosphate electrolytes has been investigated. It has been shown that the polarization is determined by the concentration polarization and Esin effect, and the slow discharge. The slow discharge constant of these solutions has been shown to have a very low value and to depend upon the composition of the solution. The most probable is the discharge of the ionic  $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{-6}$ . A study has also been made of the cathodic polarization in a series of copper oxalate electrolytes. The most probable ionic discharge has been shown to be that of  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{-2}$  and the slow discharge constant to depend upon the composition of the solution, increasing in value with increase in oxalate concentration.



ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА  
В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИVII. СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ  
ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ И УРАВНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ  
АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ  
ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

*В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, М. И. Насакина  
и Н. М. Родигин*

В ранее опубликованных статьях [1—3] было показано, что при алкилировании бензола пропиленом в присутствии 96—98 %-ного фтористого водорода имеет место последовательная реакция с образованием моно-, ди-, три- и тетраизопропилбензолов со следующими соотношениями между константами скоростей образования алкилбензолов  $k_1 : k_2 : k_3 : k_4$ , как  $0,8 : 0,32 : 0,16$ .

При использовании в качестве катализатора реакции алкилирования хлористого алюминия также будет протекать последовательная реакция, а что имеются указания в литературе [4, 5]. В связи с этим представлялось интересным выявить соотношение констант скоростей образования алкилбензолов при пропилировании бензола с хлористым алюминием, используя уравнения кинетики последовательной реакции [1, 6].

Для выяснения кинетических закономерностей реакции в присутствии хлористого алюминия было проведено исчерпывающее алкилирование бензола пропиленом при 60°. Во всех опытах был использован сухой химически чистый бензол ( $d_4^{20}$  0,8788,  $n_D^{20}$  1,5017) и 96—98 %-ный пропилен, полученный дегидратацией изопропилового спирта над окисью алюминия.

## Экспериментальная часть

Алкилирование бензола проводилось в трехгорлой колбе, снабженной олодильником, мешалкой и барботером для подачи пропилена.

Пропилен подавался через осушительную систему из газометра с постоянной скоростью. Скорость газа поддерживалась на границе проскока такой, чтобы весь подаваемый газ практически полностью поглощался в системе. Обычно скорость колебалась в пределах 300—330 л/час на 1 кг бензола. Шнекообразная мешалка из нержавеющей стали вращалась со скоростью 2000—2500 об/мин. Температура проведения опытов  $60 \pm 0,2^\circ$  поддерживалась термостатированной водяной баней. Во всех опытах вступало 300 г бензола и 38,4 г катализатора (0,03 моля на моль бензола).

Разгонка полученных катализаторов, включая и продукты, выделенные из слоя катализатора после соответствующей промывки и сушки, проводилась на ректификационной колонне эффективностью 30 теоретических тарелок.

Указанная погопоразделительная способность колонны вполне достаточна для четкого разделения бензола и алкилбензолов, ввиду достаточно большой разницы в их температурах кипения.

Промежуточные фракции, составляющие на более 1—1,5 % при расчете выходов алкилбензолов, делились пополам между соседними алкилбензолами.

В табл. 1 приводятся результаты опытов по весовому составу продуктов алкилирования при различных молярных соотношениях:  $n$  — пропилен, бензол,  $p_0$  — содержание бензола в катализате в вес. %,  $p_1, p_2, p_3, p_4$  — содержание моно-, ди-, три- и тетраалкилбензолов в катализате в вес. %,  $y$  — рассчитанное содержание пропилена, пошедшего на образование алкилбензолов, исходя из процентного состава катализата.

Таблица 1

## Алкилирование бензола пропиленом при 60°

$n$	$p_0$	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$y$
0,208	71,9	20,4	—	—	—	10,11
0,390	48,9	37,6	—	—	—	17,36
0,493	45,6	37,1	5,2	—	—	20,98
0,589	38,9	43,6	—	—	—	24,08
0,660	32,5	47,2	8,8	—	—	26,22
0,756	29,6	47,9	13,3	—	—	28,93
0,832	22,6	52,1	14,8	—	—	30,94
0,891	23,3	49,2	15,0	—	—	32,42
1,000	19,0	47,2	25,0	2,1	—	35,00
1,178	12,7	44,3	30,8	—	—	38,81
1,268	9,6	38,1	37,5	—	—	40,57
1,405	8,8	33,7	41,2	—	—	43,07
1,492	5,6	31,8	45,0	13,5	—	44,55
1,820	2,8	21,6	49,2	—	—	49,49
1,838	2,5	18,5	51,2	13,0	—	—
2,007	1,8	13,1	50,4	18,1	—	51,94
2,118	1,3	10,8	50,0	27,0	—	53,28
2,473	0,7	3,3	41,6	40,4	9,2	57,11
2,572	0,5	2,2	31,7	54,5	—	58,07
2,722	0,6	0,8	24,4	62,4	—	59,44
2,929	0,3	0,1	8,2	78,6	—	61,19
3,047	0,6	—	4,5	82,8	10,5	62,13
3,091	2,3	0,2	0,6	87,8	5,4	62,47
3,247	0,5	0,5	0,9	74,1	20,1	63,62
3,308	0,6	—	1,3	79,4	15,8	64,04
3,438	1,2	—	1,0	57,2	36,5	64,93

## Обсуждение результатов

При вычислении полимерных продуктов, исходя из молярного соотношения  $n$  и результатов разгонки, по уравнению баланса по олефину [2] было выяснено, что количество полимеров в системе в вес. % очень мало и практически не отражается на опытных молярных соотношениях  $n$ . Поэтому для определения соотношения между скоростными постоянными последовательной реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия были использованы данные табл. 1.

Путем подбора постоянных  $a_i$  [1, 6] было установлено, что наиболее близко опытные и расчетные данные сходятся при соотношении скоростных постоянных  $k_1 : k_2 : k_3 : k_4$ , как 1 : 0,58 : 0,24 : 0,015. При этом соотношении скоростных постоянных, уравнения состава имеют вид (при  $k_1 = k$ ):

$$\begin{aligned}
 c_0 &= 100 e^{-kt}, \\
 c_1 &= 100 (2,381 e^{-0,58kt} - 2,381 e^{-kt}), \\
 c_2 &= 100 (2,245 e^{-0,24kt} - 4,062 e^{-0,58kt} + 1,871 e^{-kt}), \\
 c_3 &= 100 (1,112 e^{-0,015kt} - 2,354 e^{-0,24kt} + 1,725 e^{-0,58kt} - 0,443 e^{-kt}), \\
 c_4 &= 100 (1 - 1,112 e^{-0,015kt} + 0,152 e^{-0,24kt} - 0,024 e^{-0,58kt} + 0,047 e^{-kt}), \\
 \sum_{c_0}^{c_4} c_i &= 100.
 \end{aligned}$$

как  $n = (1c_1 + 2c_2 + 3c_3 + 4c_4) / 100$ , то, подставляя значения  $c_i$  из внения (1), можно получить зависимость  $n$  от  $kt$ , равную:

$$n = 4 + 0,220 e^{-kt} - 0,744 e^{-0,58kt} - 2,084 e^{-0,24kt} - 1,112 e^{-kt}. \quad (2)$$

табл. 2 приводятся величины  $n$  в зависимости от значений  $kt$ , рассчитанные по уравнению (2).

Таблица 2

	0,450	0,507	0,939	1,057	1,377	2,076	2,700	3,025	3,102	3,197
$kt$	0,5	1	1,2	1,4	2	4	8	14	16	20

На рис. 1 и 2 представлены кривые зависимости состава системы молярных и весовых процентах от молярного соотношения  $n$ , вычисленные по уравнениям (1), (2) и по уравнению (12) из [1]. На рис. 1 нанесены

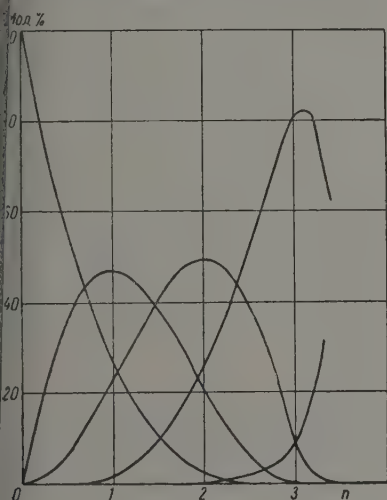


Рис. 1

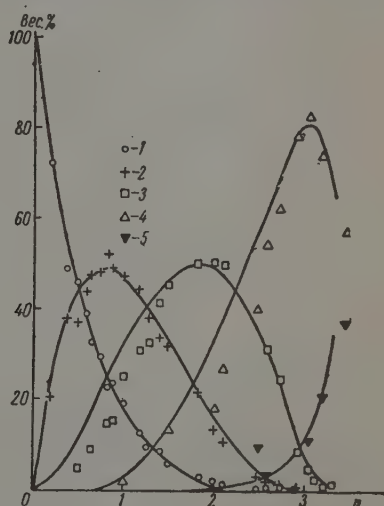


Рис. 2

Рис. 1. Молярный состав системы при различных молярных отношениях

Рис. 2. Весовой состав системы при различных молярных отношениях. Экспериментальные точки: 1 — бензол; 2 — монопропилбензол; 3 — дипропилбензол; 4 — трипропилбензол; 5 — тетрапропилбензол

опытные данные, полученные при алкилировании бензола пропиленом (табл. 1). Как видно по расположению точек около расчетных кривых состава, сходимость хорошая.

Сравнивая опытные данные по алкилированию бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия с аналогичными данными, полученными в присутствии фтористого водорода [2], видно, что максимумы образования моно-, ди- и трипропилбензолов хотя и лежат в тех же молярных отношениях, но величины их различны. Если при фторироводородном алкилировании образуется 43,4% моно-, 47,5% ди- и 43,0% трипропилбензола, то при алкилировании в присутствии хлористого алюминия при 60° их выходы следующие: 49,2% моно-, 0,2% ди- и 81,0% трипропилбензола.



Указанные изменения в выходах различных алкилбензолов обусловлены различными скоростями образования их, что, в свою очередь, определяется, главным образом, природой катализатора [7]. Кроме того, скорость реакции зависит от температуры процесса [8], количества катализатора [9, 10] и других факторов.

Существенную роль играет наличие обратимых реакций в процессе алкилирования. Если при фтористоводородном алкилировании процесс является практически необратимым [11], то при алкилировании с хлористым алюминием — обратимым [12], причем обратимо образование только моно-, ди- и тетраизопропилбензолов [11]. Таким образом целесообразно обозначить соотношение констант в случае фтористоводородного алкилирования, как  $k_1 : k_2 : k_3 : k_4'$ , и в случае алкилирования с хлористым алюминием, как  $k_1' : k_2' : k_3 : k_4'$ , где штрих при  $k_i$  указывает, что константа скорости является обобщенной константой прямой и обратной реакции. Причем в указанном обобщении констант прямых и обратных реакций доминирует константа прямой реакции образования алкилбензолов. Каково истинное соотношение между константами прямой и обратной реакции, из приведенного опытного материала вывести нельзя, оно, видимо, может быть найдено при изучении кинетических закономерностей алкилирования алкилбензолов олефинами в присутствии хлористого алюминия. Так, при алкилировании изопропилбензола пропиленом возможно образование бензола как продукта обратной реакции, что наблюдается при дезалкилировании моноалкилбензолов в присутствии многих катализаторов [11—15].

Сравнивая соотношения констант скоростей образования алкилбензолов в присутствии фтористого водорода [1—3] и подобранных для процесса с хлористым алюминием, можно видеть, что по отношению к моноизопропилбензолу образование всех других алкилбензолов при алкилировании с хлористым алюминием идет медленнее, чем с фтористым водородом. Особенно велика разница при образовании тетраизопропилбензола. Последнее связано с тем, что тетраизопропилбензол в присутствии хлористого алюминия легче дезалкилируется, чем в присутствии фтористого водорода [11].

Указанная особенность хлористого алюминия позволяет сделать заключение: при организации производства моноизопропилбензола, с точки зрения расхода исходных компонентов, применение хлористого алюминия целесообразнее, чем фтористого водорода. Однако, с точки зрения скорости процесса алкилирования, фтористый водород имеет явные преимущества по сравнению с хлористым алюминием, так как при его применении реакция алкилирования идет необратимо, в отличие от обратимой реакции с хлористым алюминием. Кроме того, для диизопропилбензола безусловно целесообразнее применять фтористый водород, так как в этом случае будут больше не только скорости процесса, но и экономия исходных компонентов за счет меньшего образования триизопропилбензола.

### Выводы

1. Показано, что конечным продуктом алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия при  $60^\circ$  является тетраизопропилбензол.
2. Найденны соотношения констант скорости образования алкилбензолов при последовательной реакции алкилирования бензола пропиленом в присутствии хлористого алюминия при  $60^\circ$ . Соотношения  $k_1' : k_2' : k_3 : k_4'$  равны  $1 : 0,58 : 0,24 : 0,015$ .
3. Вычислены уравнения состава системы при различных молярных соотношениях пропилен — бензол.

## ЛИТЕРАТУРА

- В. Г. Плюснин, Химическая переработка нефтяных углеводородов, Тр. Всес. совещания по комплексной химической переработке нефтяных газов, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 396.
- В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, 31, 2229, 1957.
- В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко, Ж. физ. химии, 31, 2464, 1957.
- П. Г. Сергеев, Хим. пром-сть, № 4, 16, 1956.
- Е. М. Marks, G. M. Aitmand, E. E. Reid, J. Org. Chem., 9, 13, 1944.
- В. Г. Плюснин, Н. М. Родигин, Ж. физ. химии, 31, 2066, 1957.
- Я. М. Паушкин, М. В. Курашев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 8, 1006, 1956; Докл. АН СССР, 91, 1141, 1958.
- Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, ИИЛ, 1944.
- Н. Н. Лебедев, Ж. общ. химии, 24, 664, 1782, 1954.
- А. В. Бондаренко, М. И. Богданов, М. И. Фарберов, Ж. прикл. химии, 30, 781, 1957.
- В. Г. Плюснин, Е. П. Бабин, Ж. физ. химии, 34, 78, 1960.
- М. А. Далин, П. И. Маркосов, Р. И. Шендерова, Т. В. Прокофьева, Алкилирование бензола олефинами, Госхимиздат, 1957.
- D. A. McCaulay, A. P. Lien, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5953, 1957.
- H. C. Brown, Ch. R. Smoot, J. Amer. Chem. Soc., 78, 2176, 1956.
- Ю. Г. Мамедалиев, Синтез толуола алкилированием и деалкилированием ароматических соединений, Азнефтеиздат, 1944.

## CORRELATIONS IN THE SUBSTITUTION OF BENZENE HYDROGEN BY ALKYL GROUPS

## VII. THE RATIO BETWEEN THE RATE CONSTANTS OF FORMATION OF ISOPROPYLBENZENES AND EQUATIONS FOR THE COMPOSITION OF THE PRODUCTS OF BENZENE ALKYLATION BY PROPYLENE IN THE PRESENCE OF ALUMINUM CHLORIDE

V. G. Plusnin, E. P. Babin, M. I. Nasakina and N. M. Rodigin (Sverdlovsk)

## Summary

The ultimate product of benzene alkylation by propylene in the presence of aluminum chloride at 60° has been shown to be tetraisopropylbenzene. The ratio of the rate constants of formation of alkylbenzenes on successive alkylation of benzene by propylene in the presence of aluminum chloride at 60° has been found to be:  $k_1':k_2':k_3:k_4' = 1:0.58:0.24:0.015$ . The equations for the composition of the system have been calculated for various molar ratios of propylene — benzene.

## ОКИСЛЕНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОКСИДА АЗОТА В ДУОКИСЬ АЗОТА ОЗОНОМ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

М. Т. Борок

Взаимодействие малых количеств NO с окислителем рассматривается обычно в связи с задачей определения NO в различных газовых смесях. Определение осуществляется окислением NO в NO<sub>2</sub> и колориметрическим измерением количества последней [1—7].

Одним из эффективных методов окисления NO является применение озона [3, 7—9], однако процесс окисления микроконцентраций NO мало исследован. В литературе, опубликованной по этому вопросу, практически нет сведений об оптимальных условиях полного окисления NO в NO<sub>2</sub> озоном в газовом потоке. Нет также единого мнения о составе продуктов реакции.

По данным [8] конечным продуктом реакции окисления NO озоном является N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, по данным [9] — NO<sub>2</sub>, однако, реакция может проходить в две стадии, в которых N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> является промежуточным продуктом; N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> может находиться и в составе конечных продуктов реакции, что свидетельствует о полноте окисления NO, имеющего место при отношении концентраций O<sub>3</sub> и NO больше 0,5.

Небезынтересно отметить, что окисление озоном NO в NO<sub>2</sub> удалось осуществить в воздушном потоке [7] лишь при определенном соотношении реагентов, вследствие чего авторы пришли к ошибочному выводу о возможности применения озона для непрерывного колориметрического определения NO в воздухе только при малом изменении концентрации последней.

Все эти данные показывают, что взаимодействие NO с озоном, по видимому, так или иначе связано с образованием N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в особенности при избытке озона. Последнее подтверждается данными работы [10] об образовании N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при реакции между NO<sub>2</sub> и озоном.

Автор исследовал процесс окисления микроконцентраций NO озоном в газовом потоке с целью определения условий, при которых достигается практически полное окисление NO в NO<sub>2</sub>.

### Экспериментальная часть

Схема газовых потоков в экспериментальной установке представлена на рис. 1. Озон, вернее озонированный кислород, получался в электролизере Дуддена [3]. Газовые смеси с известным содержанием NO получали в специальной установке [2], где дозировка NO в газ производилась равномерным вытеснением ее из градуированной бюретки ртутью, движение которой через сообщающийся сосуд обеспечивалось часовым механизмом.

В сосуде-анализаторе непрерывно протекающий водный раствор метафенилендиамина непрерывно обрабатывался анализируемым газом, причем оптическая плотность раствора измерялась автоматическим фотокалориметром \* [11, 12].

В связи с тем, что озон также вызывает заметное окрашивание раствора метафенилендиамина, поступающий в анализатор газ предварительно нагревался до 200°. При этом диссоциации NO<sub>2</sub> не происходило: экспериментально было установлено, что для применяемых концентраций термическая диссоциация NO<sub>2</sub> становится заметной при температурах 850—900° С.

\* Длина кювет фотокалориметра 60 мм, измерения производились со светофильтром СС-8. Скорость подачи в анализатор раствора метафенилендиамина 5 мл/мин.



Методика измерения зависимости степени окисления NO озоном от соотношения количеств реагентов в газовой смеси заключалась в следующем. Если остаточного озона нет, то раствор метафенилендиамина окрашивается только после взаимодействия

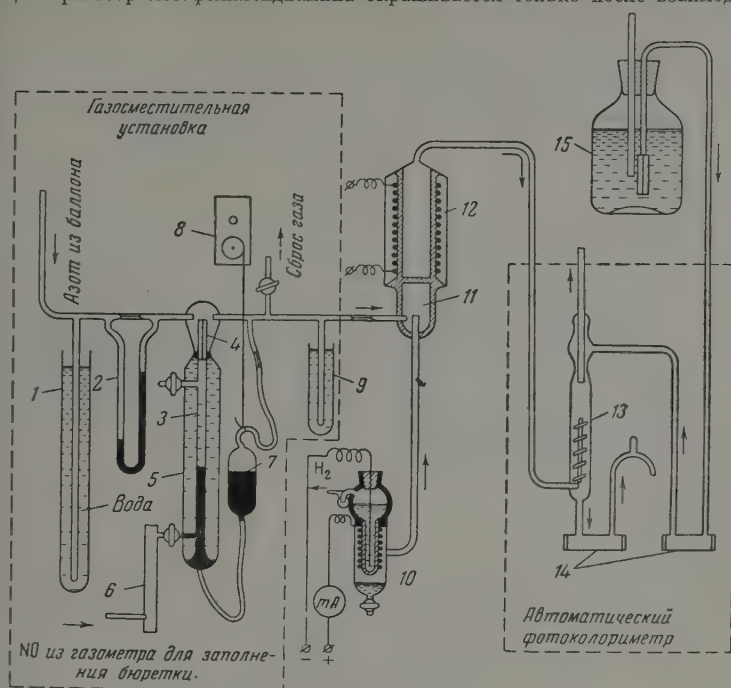


Рис. 1. Схема установки

1 — моностаг, 2 — реометр, 3 — градуированная бюретка, 4 — капилляр, 5 — водяная рубашка, 6 — осушитель, 7 — напорный сосуд, 8 — часовой механизм, 9 — моностаг, 10 — озонатор, 11 — реакционная зона, 12 — нагреватель, 13 — абсорбер (анализатор), 14 — кюветы фотоколориметра (рабочая и сравнительная), 15 — сосуд Мариотта с раствором метафенилендиамина

NO<sub>2</sub>; следовательно, при постоянной концентрации NO интенсивность окраски (оптическая плотность по показаниям фотоколориметра) будет зависеть только от степени окисления NO в NO<sub>2</sub>, зависящей от количества, вводимого в газ озона. С увеличением концентрации озона степень окисления NO, очевидно, будет также возрастать, и показания прибора будут увеличиваться.

Если при некотором соотношении реагентов показания прибора установились и дальнейшего повышения концентрации озона не приводит к их изменению, можно считать, что вся присутствующая в газе NO перешла в NO<sub>2</sub>, т. е. степень окисления близка к единице.

В этих опытах использовался азот, в котором значения концентрации NO были 4, 8, 12 и 16 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

Первоначально зависимость оптической плотности раствора от концентрации озона (силы тока в озонаторе) определялась при ~20° С в реакционной зоне, состоящей из трубки известного объема, в которой смешивались анализируемый газ и озонированный кислород. При этом оказалось (рис. 2), что с увеличением концентрации озона в газе показания проходят через максимум, причем уровень показаний зависит от значения объема реакционной зоны.

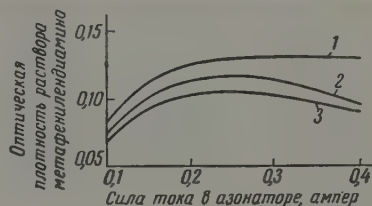


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора метафенилендиамина от силы тока в озонаторе; [NO] = 4 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>; 1 — реакционная зона при температуре ~60°С, 2 — реакционная зона с объемом ~7 см<sup>3</sup> при комнатной температуре, 3 — реакционная зона с объемом ~30 см<sup>3</sup> при комнатной температуре

Этот результат становится понятным, если предположить присутствие в продуктах реакции  $\text{N}_2\text{O}_5$  в то время, как колориметрически определяется только  $\text{NO}_2$ . Сказанное подтверждает факт увеличения показаний прибора при нагревании реакционной зоны (за счет образования  $\text{NO}_2$  при термическом разложении  $\text{N}_2\text{O}_5$ ).

С целью обеспечения окисления  $\text{NO}$  только до  $\text{NO}_2$  температура в реакционной зоне была доведена до  $55-60^\circ\text{C}$  за счет упомянутого выше нагревателя, конструктивно объединенного с зоной так, как схематически показано на рис. 1.

Выбранный температурный режим реакционной зоны обеспечивал быстрое термическое разложение  $\text{N}_2\text{O}_5$  [13], не оказывая разрушающего действия на озон вследствие кратковременности пребывания газа в озоне (около 2 сек.).

**Результаты эксперимента.** Найденная зависимость оптической плотности раствора метафенилендиамина от силы тока в озонаторе представлена на рис. 3, из которого видно, что для различных концентраций  $\text{NO}$  существует определенное значение силы тока (и, следовательно, концентрация озона), обеспечивающее практически полное окисление  $\text{NO}$  (место перехода кривой в горизонтальную прямую).

Используя значения оптических плотностей, соответствующих горизонтальным участкам кривых рис. 3, можно построить градуировочную кривую анализатора (рис. 4) и произвести расчеты степени  $\alpha (0 \leq \alpha \leq 1)$  окисления  $\text{NO}$  при различных токах озонатора, т. е. при различных значениях соотношения реагентов в начале реакционной зоны ( $q = [\text{O}_3]/[\text{NO}]$ ).

Результаты расчетов сведены в следующую таблицу.

Сила тока озонатора, А	Концентрация озона в анализируемом газе, $\text{см}^3/\text{м}^3$	[NO] = 4 $\text{см}^3/\text{м}^3$		[NO] = 8 $\text{см}^3/\text{м}^3$		[NO] = 12 $\text{см}^3/\text{м}^3$		[NO] = 16 $\text{см}^3/\text{м}^3$	
		q	$\alpha$	q	$\alpha$	q	$\alpha$	q	$\alpha$
0,10	11	2,7	0,54	1,4	0,31	1,0	0,25	0,7	0,22
0,15	16	4,0	0,83	2,0	0,52	1,3	0,41	1,0	0,38
0,20	21	5,2	0,99	2,6	0,76	1,7	0,61	1,3	0,56
0,25	26	6,5	1,00	3,2	1,00	2,2	0,88	1,6	0,84
0,30	32	8,0	1,00	4,0	1,00	2,7	1,00	2,0	0,99
0,35	36	9,0	1,00	4,5	1,00	3,0	1,00	2,3	1,00

### Обсуждение результатов

Из таблицы видно, что значение соотношения  $q$ , необходимое для полного окисления  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$ , увеличивается с понижением концентрации  $\text{NO}$ , однако при этом потребное по абсолютной величине количество озона уменьшается. Следовательно, если найдено количество озона, необходимое для полного окисления наивысшей концентрации  $\text{NO}$  в данном диапазоне концентраций, то тем самым найдены условия для полного окисления  $\text{NO}$  во всем диапазоне.

Рассмотрим зависимость соотношения  $q$  при полном окислении  $\text{NO}$  в  $\text{NO}_2$  от содержания  $\text{NO}$  в газе. Принимая для  $q$  его значения  $q_{\text{мин}}$ , соответствующие началам горизонтальных участков кривых на рис. 3, получим представленную на рис. 5 кривую, которую можно считать участком гиперболы

$$q_{\text{мин}} = 1 + \frac{18,2 (\pm 0,2)}{[\text{NO}]} \quad (1)$$

Аналогичный результат можно получить теоретически, предполагая реакцию взаимодействия озона и окиси азота происходящей по бимолекулярной схеме



Действительно, уравнение кинетики необратимой химической реакции в газовом потоке [14] при взаимодействии  $\text{NO}$  и  $\text{O}_3$  по уравнению (2) примет вид

$$m \frac{da}{sdl} = kab, \quad (3)$$

$m$  — скорость поступления  $\text{NO}$  в начало реакционной зоны;  $\alpha$  — количество прореагировавшей  $\text{NO}$ , выраженное в долях от ее исходного количества (степень окисления  $\text{NO}$ , в  $\text{NO}_2$ );  $s$  — площадь сечения трубки (реакционной зоны);  $dl$  — элемент длины трубки;  $k$  — константа скорости реакции;  $a, b$  — кон-

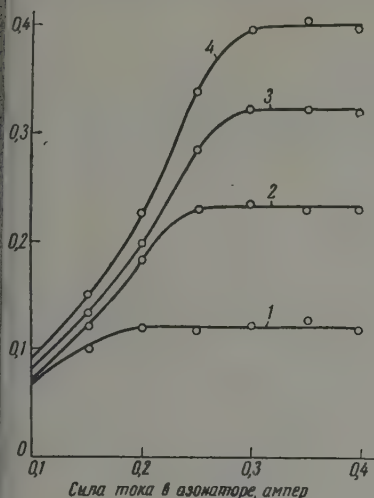


Рис. 3

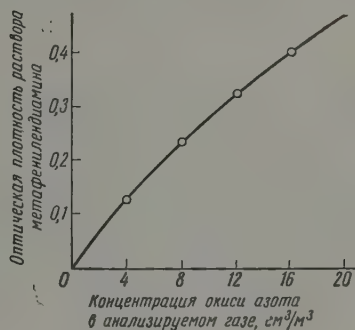


Рис. 4

с. 3. Зависимость оптической плотности раствора метафенилендиамина от силы тока в озонаторе для различных концентраций окиси азота: 1—4 см³/м³; 2—8 см³/м³; 3—12 см³/м³; 4—16 см³/м³

Рис. 4. Градуировочная кривая анализатора

нтрации реагентов в элементе объема трубки, причем

$$a = \frac{m(1-\alpha)}{v} \quad (4)$$

$$b = \frac{n-m\alpha}{v} \quad (5)$$

— скорость поступления  $\text{O}_3$  в начале реакционной зоны,  $v$  — объемная скорость газа в нем).

Подставляя (4) и (5) в уравнение (3) и считая, что

$$\frac{n}{m} = \frac{[\text{O}_3]}{[\text{NO}]} = q$$

то соотношение концентраций в начале реакционной зоны, а

$$\frac{m}{v} = [\text{NO}],$$

получим уравнение

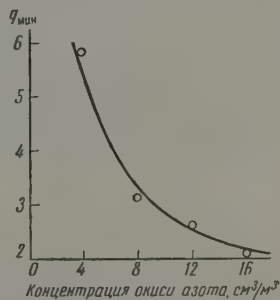
$$\frac{d\alpha}{dl} = ks \frac{[\text{NO}]}{v} (1-\alpha)(q-\alpha),$$

интегрируя которое для  $q > 1$ , имеем

$$k = \frac{v}{V[\text{NO}](q-1)} \ln \frac{1-(\alpha/q)}{1-\alpha}, \quad (6)$$

где  $V$  — объем реакционной зоны\*.

Решение (6) имеет особую точку при  $\alpha = 1$ , которая, очевидно, должна быть исключена из рассмотрения. Для всех других значений  $\alpha$ , сколь-

Рис. 5. Зависимость  $q_{\text{мин}}$  от концентрации окиси азота в анализируемом газе

\* Температура и давление газа предполагаются постоянными.

угодно близких к единице, логарифмический член

$$\varphi = \ln \frac{1 - (\alpha/q)}{1 - \alpha}$$

в равенстве (6) имеет конечное значение и, вообще говоря, мало изменяется при изменении  $q$ . Так, например, если  $\alpha = 0,999$ , то при изменении от 2 до 10  $\varphi$  изменится всего лишь от 6,28 до 6,87. Поэтому в первом приближении член  $\varphi$  можно считать постоянным и выражение для соотношения  $q$  реагентов, необходимого для практически полного окисления NO данной концентрации, записать в виде

$$q = 1 + \frac{A}{[\text{NO}]},$$

где  $A = v\varphi/kV$ , что совпадает с формулой (1), в которой  $A = 18,2 \text{ см}^3/\text{м}^3$ .

Из изложенного следует, что зависимость от концентрации NO соотношения  $q$  реагентов, необходимого для полного окисления NO в NO в условиях газового потока, сложнее полученной экспериментально, лишь в небольшом интервале значений концентрации NO эта зависимость может быть аппроксимирована как гиперболическая.

Из формулы (7) видно, что величина  $q$  зависит также от значений скорости газа и объема реакционной зоны, короче, от времени  $\tau = V/v$  пребывания реагентов в зоне, что подтверждается на опыте. Поэтому, зная параметр  $\tau$ , можно получить необходимый эффект окисления NO NO<sub>2</sub> с менее производительным источником озона.

### Выводы

1. При ограниченных размерах реакционной зоны степень окисления микроконцентраций NO озоном в газовом потоке зависит от соотношения исходных концентраций реагентов.

2. Состав продуктов реакции окисления NO озоном зависит от температурных условий процесса: при температурах порядка 60°С и выше продуктом реакции является только NO<sub>2</sub>.

3. При температуре 55–60°С значение соотношения исходных концентраций реагентов (O<sub>3</sub> и NO), необходимое для полного окисления NO (в пределах 0–20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>) в газовом потоке, зависит от содержания последней в газе по уравнению гиперболы.

Поступила  
24.III.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schuftan, Brennstoff-Chemie, 13, 105, 1932.
2. R. Kieselbach, Industr. and Engng Chem., 16, 766, 1944.
3. D. Dudden, Gas World, 122, 276, 1945.
4. Л. М. Которович, Заводск. лаборатория, 18, 1295, 1951.
5. H. Güerin, Traité de manipulation et d'analyse des gaz, Masson et Cie, Paris, 1952.
6. B. E. Saltzman, Analyt. Chem., 26, 1948, 1954.
7. M. D. Thomas, Analyt. Chem., 28, 1810, 1956.
8. Н. И. Кобозев и др., Ж. общ. химии, 3, 534, 1933.
9. Т. В. Заболоцкий, Ж. общ. химии, 20, 1384, 1950.
10. H. S. Johnston and D. N. Jost, J. Chem. Phys., 17, 386, 1949.
11. В. А. Павленко, Заводск. лаборатория, № 7, 1954.
12. М. Т. Борок, Заводская лаборатория, № 12, 1420, 1957; № 9, 1128, 1958.
13. Г. Н. Гиншельвуд, Кинетика газовых реакций, 1933.
14. Т. М. Панченков, Ж. физ. химии, 26, 454, 1952.



## OXIDATION OF MICROCONCENTRATIONS OF NITRIC OXIDE TO NITROGEN PEROXIDE BY OZONE IN A GAS FLOW. THE APPROACH TO THE PROBLEM AND THE EXPERIMENTAL PROCEDURE

*M. T. Borok (Leningrad)*

## S u m m a r y

The fast oxidation of microconcentrations of nitric oxide to nitrogen peroxide in a gas flow is employed predominately for analytical purposes. Nitrogen oxide reacts most intensively with ozone, but in that case besides nitrogen peroxide nitric anhydride may be one of the end products of the reaction.

The oxidation process may be directed in the desired way (nitric oxide to nitrogen peroxide) by the appropriate selection of the reaction temperature. At gas temperatures above 60° no nitric anhydride appears among the final reaction products. At the same time even considerable elevation of temperature does not activate the reverse process, namely, dissociation of the nitric dioxide.

The degree of oxidation of nitric oxide to nitrogen peroxide depends upon a number of factors, of which the most important is the ratio of reagents (nitric oxide and ozone) entering the reaction zone. For nitric oxide concentrations ranging from zero to 20 cm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> the ratio necessary for its complete oxidation depends upon its concentration in the initial gas mixture in accordance with the following equation:  $q = 1 + \frac{A}{[\text{NO}]}$  (based on experimental results and calculations).

---

ТЕОРИЯ ДИФфуЗИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ  
ИЗ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

## III. КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕРАВНОЦЕННОСТЬ ПОР

Г. А. Аксельруд

Влияние структуры на кинетику извлечения. Понятие «кинети́ческая неравноценность» было введено П. Г. Романков и Бао Чжи-цюань в их интересной работе по экстрагированию из твердых материалов [1].

Указанный термин связан с объяснением влияния твердого скелета пористого тела на кинетику диффузионного извлечения. В предыдущих статьях мы полагали возможным учесть это влияние заменой коэффициента свободной диффузии  $D_c$  на так называемый коэффициент «стесненной

диффузии  $D < D_c$ , определяемый опытным путем. Уравнения кинетики, основанные на допустимости такого учета во многих случаях подтверждались в других же случаях обнаруживали сильное расхождение с опытными данными. Приведенные факты находят объяснение при более подробном раз-



Рис. 1

смотрении влияния структуры пористого тела. Большое разнообразие структур пористых тел отнюдь не исключает возможности их классификации по свойствам, связанным с диффузионной проводимостью. В качестве первого типа рассмотрим пористое тело, образованное из твердых частиц, сцементированных между собой (рис. 1, а).

Если размеры частиц, образующих скелет, достаточно малы по сравнению с размерами самого скелета и слабо отличаются размерами друг от друга, то структура такого тела может быть признана одинаковой во всех направлениях.

Концентрация вещества однозначно определяется координатами точки и временем. Для плоского тела, изображенного на рис. 1, а, концентрация одинакова на одинаковом расстоянии от границы пористого тела, независимо от того, в какой из многочисленных пор эта концентрация измеряется. Такое пористое тело по существу изотропно в диффузионном отношении, а все поры кинетически равноценны. Закон Фика, дифференциальное уравнение диффузии и уравнения кинетики, полученные ранее, справедливы для изотропных в диффузионном отношении тел. Однако коэффициент  $D$ , разумеется, оказывается меньше коэффициента свободной диффузии. Этому способствуют следующие обстоятельства [2]: 1) механическое загромождение диффузионного потока (по существу уменьшение свободного сечения), 2) сопротивление движению молекул вещества благодаря близости этих молекул к неподвижным стенкам пористого скелета.

Наряду с рассмотренной группой изотропных в диффузионном отношении тел существуют пористые тела, не обладающие свойством изотропности. Именно к такому выводу можно прийти, рассматривая строение пористого тела, схема которого представлена на рис. 1, б. Для такого пористого тела характерны нерегулярное размещение пор, неодинаков-

х формы, длина, извилистость. Для изучения кинетики извлечения дифференциальное уравнение диффузии должно здесь применяться не ко всему телу, как к содержащей вещество однородной среде, а к отдельным порам, которые могут сильно отличаться друг от друга по диффузионной проницаемости. Извлечение, например, из более длинных пор будет протекать медленней, чем из пор, имеющих меньшую длину, ввиду меньших градиентов концентрации. Указанное явление характеризует кинетическую неравноценность пор, которая наблюдается как в пределах одного пористого тела, так и в пределах всей совокупности пористых тел.

Для того чтобы получить возможность аналитически исследовать кинетику извлечения из рассматриваемой совокупности пор, преобразуем ее \* в систему идеальных пор (цилиндрические поры для плоских пористых тел и поры в виде шарового сектора для сферических тел), соблюдая при этом условия: 1) суммарный объем пор, содержащих извлекаемое вещество, равен суммарному объему идеальных пор; 2) полученная таким образом система идеальных пор кинетически равноценна реальной смеси пористых тел.

Рассмотрим вначале случай обработки пористых частиц весьма большим объемом жидкости с концентрацией  $c_1$ , которая с ходом извлечения практически не меняется. Кинетика извлечения из идеальной поры описывается уравнениями:

$$E = \frac{\bar{c}_2 - c_1}{c_0 - c_1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\pi^2} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\frac{(2n-1)^2}{4} \pi^2 \frac{D_0 t}{h^2}} \quad (\text{цилиндрическая пора}); \quad (1)$$

$$E = \frac{\bar{c}_2 - c_1}{c_0 - c_1} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\pi^2} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 \frac{D_0 t}{h^2}} \quad (\text{пора в виде сектора}). \quad (2)$$

$c_0$  — начальная концентрация вещества в порах;  $\bar{c}_2$  — средняя концентрация в порах к моменту времени  $t$ ;  $D_0$  — коэффициент диффузии вещества в порах;  $h$  — длина цилиндрических пор (радиус сферического сектора для шарообразного тела).

В результате приведенного выше преобразования кинетическая неравноценность реальных пор преобразована в кинетическую неравноценность идеальных пор, мерой последней должно служить различие в величине  $h$ .

Зададим смесь пористых тел, определяя долю объема  $g_i$  тех идеальных пор, которые обладают размером  $h_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, q$ ):

$$g_i = \frac{V_i}{V}; \quad V = \sum_{i=1}^q V_i.$$

К моменту времени  $t$  в порах останется вещества

$$G = \sum_{i=1}^q [(c_0 - c_1) E(h_i, t) + c_1] V_i.$$

Осредненная концентрация в порах

$$\bar{c}_2 = \frac{G}{V} = \sum_{i=1}^q [(c_0 - c_1) E(h_i, t) + c_1] g_i;$$

окончательно

$$\bar{E} = \frac{\bar{c}_2 - c_1}{c_0 - c_1} = \sum_{i=1}^q g_i E(h_i, t). \quad (3)$$

\* Такой подход впервые предложен в [1].

Совершенно ясно, что представление о дискретных группах по в пределах которых величина  $h_i = \text{const}$ , должно уступить место представлению о функции распределения пор по величине  $h$ . Выполняя предельный переход, придем к основному уравнению кинетики:

$$\bar{E}(t) = \int_{(h)} E(h, t) L(h) dh. \quad (4)$$

Уравнение (4) открывает возможность построения различных кинетических кривых в зависимости от принятой функции распределения  $L(h)$ . Так как  $h$  является существенно положительной величиной, имеющие пределы изменения теоретически от 0 до  $\infty$ , то естественно остановиться на распределении

$$L(h) = \frac{h}{h_m^2} e^{-h^2/2h_m^2}, \quad (5)$$

$h_m$  соответствует максимуму  $L(h)$ . Подстановка уравнений (1), (2), (5) в основное уравнение кинетики (4) и последующее интегрирование приводит к результатам:

$$\bar{E}(t) = \frac{2\sqrt{2\tau}}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K_1 \left[ \frac{2n-1}{2} \pi \sqrt{2\tau} \right]}{\frac{2n-1}{2}} \quad (\text{для плоских тел}); \quad (6)$$

$$\bar{E}(t) = \frac{6\sqrt{2\tau}}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{K_1 [\pi n \sqrt{2\tau}]}{n} \quad (\text{для сферических тел}); \quad (7)$$

$K_1$  — функция Макдональда первого порядка [3]:

$$\tau = \frac{D_0 t}{h_m^2}.$$

Опытные данные Пирета [4] по извлечению хлористого калия из пористых алюминиевых сферических тел соответствуют условиям  $t = 25$ ,  $D_0 = 1,87 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек и 25-кратному разбавлению твердой фазы (по отношению к объему пор 100-кратное разбавление). Как видим, условия благоприятствуют применению уравнения (7). Следующий рис. 2 указывает на удовлетворительное совпадение опытных данных с теоретическими [уравнение (7)] при  $h_m = 1,16$  см (радиус сферических тел  $R = 0,6$  см).

Анализ кривых кинетики извлечения. Не следует, однако, ожидать совпадения уравнений (6) и (7) с опытом во всех случаях, так как нельзя рассчитывать, что простейшее распределение (5) всегда имеет место. В действительности функция  $L(h)$  определяется многими факторами, в числе которых важную роль играют:

- 1) природа и происхождение пористых тел;
- 2) предварительная механическая обработка;
- 3) полидисперсность материала (распределение частиц по размерам).

Из изложенного видно, что назначение надлежащей функции сильно затруднено многообразием факторов, влияющих на ее характер. Между тем уравнение (4) открывает возможность определения функции распределения  $L(h)$  по кривой кинетики извлечения в условиях бесконечного разведения  $\bar{E}(t)$ . В указанных условиях кинетическая кривая  $\bar{E}(t)$  определяется при помощи просто поставленного опыта, а решение интегрального уравнения (4) даст  $L(h)$  — важную характеристику пористых тел как диффузионной среды. Найдя описанным здесь способом функцию  $L(h)$ , мы сможем ее использовать для построения уравнений кинетики



ее сложных и более важных случаях, как то: периодическое извлечение, проток, перколяция и, в особенности, противоток.

Уравнение (4) представляет собой интегральное уравнение Фредгольма первого рода. Для его решения можно аппроксимировать  $L(h)$  в виде некоторой функции, зависящей также от параметров  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ . Подстановка (4) и последующее интегрирование приводят к функции  $f(t, \alpha, \beta, \gamma, \dots)$ . Теперь следует определить параметры  $\alpha, \beta, \gamma$  из условия наилучшего совпадения этой функции с кривой кинетики  $\bar{E}(t)$ .

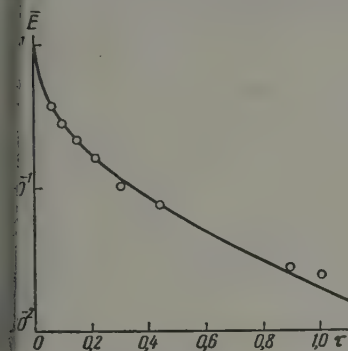


Рис. 2

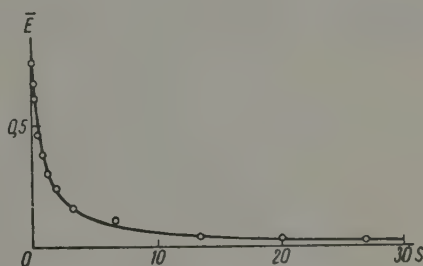


Рис. 3

В качестве примера рассмотрим одну из кривых кинетики извлечения олеового масла (опыты Ч. Кинга и его сотрудников [5]) из частиц пластинчатой формы толщиной

$$2R = 0,0526 \text{ см.}$$

Опыты проводились в условиях постоянства концентрации омывающей жидкости (трихлорэтилен) при постоянной температуре  $26,5^\circ$ . Коэффициент диффузии в условиях пористого тела при указанной температуре оказался равным [6]:

$$D_0 = 1,05 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек.}$$

На рис. 3 изображена кривая кинетики извлечения в координатах  $\bar{E}$  и  $s$ , где

$$s = \frac{\pi^2}{4} \frac{D_0 t}{R^2}.$$

Представим теперь искомую функцию в виде

$$L(h) = A \frac{R^2}{h^2} e^{-\frac{R^2}{h^2}},$$

что является по существу однопараметрическим приближением, так как коэффициент  $A$  определяется из

$$\int_0^\infty L(h) dh = 1; \quad A = 2\alpha.$$

Интегрирование в соответствии с (4) приводит к уравнению

$$\bar{E} = \frac{8\alpha}{\pi^2} \left( \frac{1}{s + \alpha} + \frac{1}{9} \frac{1}{9s + \alpha} + \frac{1}{25} \frac{1}{25s + \alpha} + \dots \right),$$

при  $\alpha = 0,76$  опытные точки хорошо укладываются на кривую, описываемую этим уравнением (рис. 3). Таким образом искомая функция рас-

пределения имеет вид:

$$L(h) = 1,52 \frac{R^2}{h^3} e^{-0,76 \frac{R^2}{h^2}}.$$

Рассмотрим теперь другой способ определения функции распределения из уравнения (4), лишенный недостатков предыдущего способа. Выним подстановку уравнения (1) в (4). Получим

$$\bar{E}(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\pi^2}{4} (2n-1)^2 \frac{Dt}{h^2}} L(h) dh.$$

Произведем замену переменных при помощи соотношений:

$$s = \frac{\pi^2}{4} \frac{Dt}{R^2}; \quad \frac{R^2}{h^2} = \omega; \quad \frac{1}{2} \frac{h^3}{R^2} L(h) = f(\omega);$$

после чего уравнение преобразуется в следующее:

$$\begin{aligned} \bar{E}(s) = \frac{8}{\pi^2} & \left[ \int_0^{\infty} e^{-s\omega} f(\omega) d\omega + \frac{1}{9} \int_0^{\infty} e^{-9s\omega} f(\omega) d\omega + \right. \\ & \left. + \frac{1}{25} \int_0^{\infty} e^{-25s\omega} f(\omega) d\omega + \dots \right]. \end{aligned}$$

Все члены этого ряда суть интегралы Лапласа или, пользуясь терминологией операционного метода, — изображения функции  $f(\omega)$  с различными параметром преобразования:  $s, 9s, 25s$  и т. д. Обозначая эти изображения  $F(s); F(9s); F(25s)$  и т. д., получим

$$\begin{aligned} \frac{\pi^2}{8} \bar{E}(s) = F(s) + \frac{1}{9} F(9s) + \frac{1}{25} F(25s) + \\ + \frac{1}{49} F(49s) + \dots \end{aligned}$$

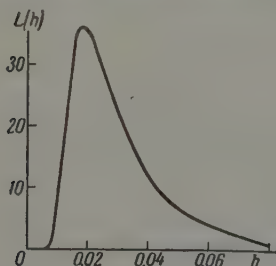


Рис. 4

Полученное уравнение по существу является функциональным уравнением. Определению подлежит функция  $F(s)$ , обращающая это уравнение в тождество. Обратим внимание на то, что ряд в правой части (8) быстро сходится и что при больших значениях  $s$  можно ограничиться только одним первым членом, так что

$$F(s) = \frac{\pi^2}{8} \bar{E}(s).$$

При малых значениях аргумента следует сохранить все члены в уравнении (8), так что

$$\begin{aligned} F(s) = \frac{\pi^2}{8} \bar{E}(s) - \Delta F; \\ \Delta F = \frac{1}{9} F(9s) + \frac{1}{25} F(25s) + \dots \end{aligned}$$

Указанные замечания о характере связи между  $F(s)$  и  $\frac{\pi^2}{8} \bar{E}(s)$  дают основания для выяснения поведения функции  $F(s)$  при малых значениях  $s$ . Воспользуемся уже приведенной кривой кинетики. Кривые 1 и 2 рис. 5 и 6 дают значения  $\frac{\pi^2}{8} \bar{E}(s)$ .

Пусть  $s = 2$ . Вычислим  $\Delta F$ , соответствующее этому значению аргумента. Поскольку при  $s = 18$  и более уравнение (9) определенно удовлетворяет

ется, то для вычисления  $F(18)$  и других членов ряда можно воспользоваться кривой 1 рис. 5. Легко найдем, что  $\Delta F = 0,0047$ , и разница между  $\frac{\pi^2}{8} \bar{E}(s)$  и  $F(s)$  незначительна. Продолжая указанные вычисления для значений  $s < 2$ , убеждаемся в том, что эта разница возрастает с уменьшением  $s$  и достигает наибольшей величины  $\frac{\pi^2}{8} - 1 = 1,234$  при  $s = 0$  (рис. 6).

Таким образом искомая функция  $F(s)$  представится кривой 2 рис. 6 на участке  $0 < s < 2$  и кривой 1 рис. 5 на участке  $s > 2$ . Вместо интеграль-

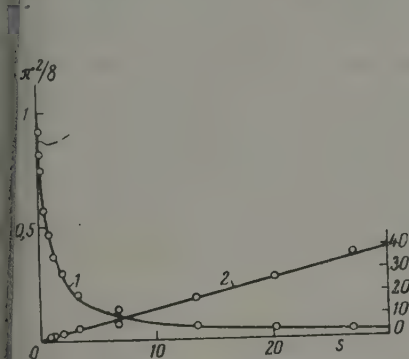


Рис. 5

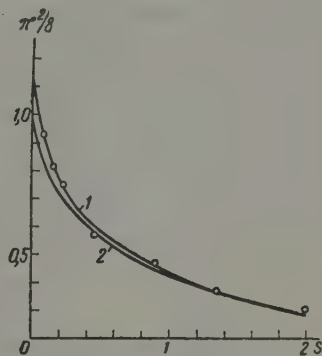


Рис. 6

ного уравнения (4) мы пришли к интегральному уравнению

$$F(s) = \int_0^{\infty} e^{-s\omega} f(\omega) d\omega, \quad (10)$$

определяющему неизвестную функцию  $f(\omega)$ . Обращение интеграла Лапласа, т. е. определение оригинала  $f(\omega)$  по его изображению, составляет важнейшую задачу операционного исчисления, для решения которой предложено много методов [7, 8].

В рассматриваемом примере (рис. 5) вполне достаточным является однопараметрическое представление, так как  $1/F(s)$  является линейной функцией  $s$  (см. кривую 2 рис. 5):

$$\frac{1}{F(s)} = 1 + 1,28s;$$

$$F(s) = \frac{1}{1 + 1,28s}.$$

Пользуясь таблицей операционных соотношений [7, 8], найдем сразу

$$f(\omega) = 0,78 e^{-0,78 \omega},$$

а, возвращаясь к исходным переменным, получим окончательно

$$L(h) = 1,56 \frac{R^2}{h^3} e^{-0,78 \frac{R^2}{h^2}}.$$

Таким образом функция распределения найдена, она достигает максимума при  $h = 0,72 R$ .

Для частиц, форма которых может быть уподоблена шару, ход анализа кривых кинетики совершенно аналогичен; вместо уравнения (8)

будем иметь сходное уравнение:

$$\frac{\pi^2}{6} \bar{E}(s) = F(s) + \frac{1}{4} F(4s) + \frac{1}{9} F(9s) + \frac{1}{16} F(16s) + \dots;$$

$$s = \pi^2 \frac{Dt}{R^2}.$$

**Использование функций распределения.** Изложенного видно, что лабораторные опыты по извлечению в условиях постоянства концентрации  $c_1$  омывающей жидкости приводят к легко анализируемым кривым кинетики. Результатом такого анализа является функция распределения объема пор по их размерам, которая характеризует строение пористых тел. В практике диффузионного извлечения, однако, процесс, протекающий при  $c_1 = \text{const}$ , имеет ограниченное применение. За исключением тех случаев, когда извлекаемое вещество представляет ценности (процессы промывки), мы всегда заинтересованы в таком ходе процесса, при котором концентрация повышается. К числу таких процессов относятся периодическое извлечение, проточное и противоточное извлечение. Из предыдущих статей видно, что все три упомянутых процесса характеризуются обобщенным балансовым уравнением

$$c_1 = c_m + \beta(c_0 - \bar{c}_2), \quad (1)$$

$\bar{c}_2$  — концентрация вещества, осредненная в пределах не только одной поры, но и в пределах всех пор.

Так как в результате выполненного преобразования реальные пористые частицы заменены системой идеальных пор различной длины  $h_i$  объемным распределением  $g_i$  ( $i = 1, 2, \dots, q$ ), то задача сводится к рассмотрению кинетики извлечения из полидисперсного материала в условиях возрастания концентрации по закону (12).

Имея в виду плоские частицы, рассмотрим систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial c_{2i}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{2i}}{\partial x^2}; \quad i = 1, 2, \dots, q; \quad c_{2i} = f(x, t),$$

и краевые условия

$$c_{2i}(x, 0) = c_0;$$

$$\left( \frac{\partial c_{2i}}{\partial x} \right)_{x=0} = 0;$$

$$c_{2i}(h_i, t) = c_m + \beta(c_0 - \bar{c}_2);$$

$$\bar{c}_2 = \sum_{i=1}^q g_i \bar{c}_{2i};$$

$\bar{c}_{2i}$  — средняя концентрация в пределах  $i$ -й поры.

В процессе решения операционным методом вначале перейдем к изображению искомой концентрации  $\bar{c}_2$  (обозначено  $\bar{F}$ )

$$\frac{\frac{c_0}{p} - \bar{F}}{c_0 - c_m} = \frac{\sum_{i=1}^q g_i \frac{\text{th} \sqrt{p/D} h_i}{\sqrt{p/D} h_i}}{p \left( 1 + \beta \sum_{i=1}^q g_i \frac{\text{th} \sqrt{p/D} h_i}{\sqrt{p/D} h_i} \right)}. \quad (1)$$



таче

$$\frac{\frac{c_0}{p} - \bar{F}}{c_0 - c_m} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{\operatorname{th} \sqrt{p/D} h}{\sqrt{p/D} h} L(h) dh}{p \left[ 1 + \beta \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{th} \sqrt{p/D} h}{\sqrt{p/D} h} L(h) dh \right]} \quad (14)$$

Выражение (14) дает возможность непосредственно использовать функцию распределения  $L(h)$  для определения  $\bar{F}$  и последующего перехода к оригиналу  $\bar{c}_2$ .

Выражение (13) фактически является приближенным представлением отношения (14), и его легко довести до окончательного результата при помощи теоремы разложения [7, 8]:

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\beta \left[ 1 + \beta \left( 1 + \sum_{i=1}^q g_i \operatorname{tg}^2 \alpha_i \mu_n \right) \right]} e^{-\mu_n^2 \frac{Dt}{R^2}} \quad (15)$$

— корни характеристического уравнения:

$$-\frac{1}{\beta} = \sum_{i=1}^q g_i \frac{\operatorname{tg} \alpha_i \mu}{\alpha_i \mu};$$

$$\alpha_i = \frac{h_i}{R};$$

$R$  — толщина пластин.

Для шарообразных частиц аналогично:

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1 + \beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\beta \left[ 1 + 3\beta \left( 1 - \frac{1}{\mu_n^2} + \sum_{i=1}^q g_i \operatorname{ctg}^2 \frac{\mu_n}{\alpha_i} \right) \right]} e^{-\mu_n^2 \frac{Dt}{R^2}}; \quad (16)$$

— корни характеристического уравнения

$$\frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\beta} = \sum_{i=1}^q g_i \alpha_i \operatorname{ctg} \frac{\mu}{\alpha_i};$$

$R_m$  определяется из соотношения:

$$\frac{1}{R_m^2} = \sum_{i=1}^q \frac{g_i}{R_i^2}; \quad \alpha_i = \frac{R_m}{R_i}.$$

Пример, приведенный в предыдущей статье, показывает, как довести уравнения (15) и (16) до численного результата.

### Выводы

1. Можно получить представление о структуре пористых частиц (с точки зрения диффузионного переноса вещества) по кривым кинетики извлечения в условиях  $c_1 = \text{const}$ .

2. Разработан способ определения функции распределения объема идеальных пор по их размерам из анализа простейших кривых кинетики извлечения.

3. Разработан также способ использования указанной функции распределения для получения уравнений кинетики в условиях периодического извлечения, притока и противотока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Романков, Бао Чжи-цзянь, Тр. Ленингр. техн. ин-та им. Ленсовета, **39**, Госхимиздат, 1957.
2. L. S. Cady, J. W. Williams, J. Phys. Chem., **39**, 87, 1935.
3. И. Н. Брошштейн, К. А. Семендяев, Справочник по математике, Гостехиздат, Москва, 1955.
4. E. L. Piret, R. A. Ebel, C. T. Kiang, W. P. Armstrong, Chem. Engng Progr., **47**, 405, 1951.
5. C. O. King, O. L. Katz, J. C. Brier, Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., **40**, 533, 1944.
6. J. O. Osburn, D. L. Katz, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs., **40**, 511, 1944.
7. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Гостехиздат, 1952.
8. В. А. Диткин и П. И. Кузнецов, Справочник по операционному исчислению, Гостехиздат, М.—Л., 1951.

## THE THEORY OF THE DIFFUSIONAL EXTRACTION OF SUBSTANCES FROM POROUS BODIES

### III. KINETIC HETEROGENEITY OF THE PORES

*G. A. Akselrud (L'vov)*

#### Summary

The kinetics of the extraction, from a mixture, of particles deprived of diffusion isotropy are controlled by the size distribution function of the ideal pore volume. The function may be determined from the simple kinetic curves of extraction at constant concentration of the liquid reaching the porous body.

With the aid of the method developed in the paper the analysis is reduced to a simple operation problem. A knowledge of the distribution function permits one to solve the problem of extraction kinetics for conditions under which practically important processes (batch extraction, co-current, counter current) take place. The respective kinetic equations have been obtained for planar and spherical porous bodies.

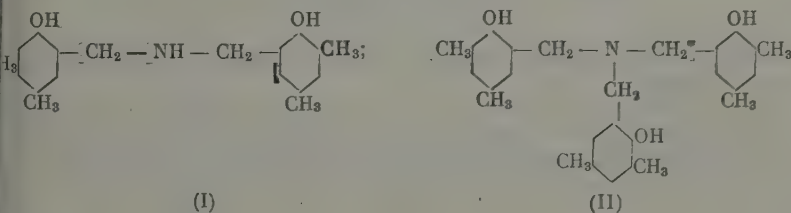
## ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИБЕНЗИЛАМИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛА И ЕГО ОДНОЯДЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

А. Игонин, Э. Г. Гинцберг, Н. А. Красулина, С. И. Басс и В. А. Каргин

На основании работ ряда авторов [1], выполненных на модельных веществах, принято считать, что в процессе отверждения новолачных фенольно-формальдегидных смол гексаметиленetetрамином в качестве промежуточных продуктов образуются оксибензиламины. Было установлено, как монофункциональные, так и полифункциональные фенолы реагируют с гексаметилентетрамином с образованием оксибензиламинов — динений, в которых фенольные ядра связаны диметиленаминовыми  $\text{H}_2\text{—NH—CH}_2\text{—}$  или триметиленаминовыми  $\text{N(CH}_2\text{—)}_3$  мостиками. Эти тики термически нестабильны и при высоких температурах, в зависимости от условий, могут превращаться в метиленовые или азометиновые тики [2].

В настоящей статье приведены результаты термомеханического и ктрального исследования ряда оксибензиламинов, полученных на основе фенола и его одноядерных производных.

На рис. 1 приведены спектры поглощения в инфракрасной области х модельных веществ: 2,2'-диокси-3,5,3',5'-тетраметилдibenзиламина и соответствующего ему трибензиламина (II)



и вещества были синтезированы из 2,4-ксиленола по методике, описанной в работе [3]. Спектры поглощения снимались на спектрографе ИКС-11 в листе, полученной растиранием исследуемого вещества с вазелиновым маслом.

На основании имеющихся литературных данных с известной уверенностью можно идентифицировать несколько наиболее интенсивных полос спектров поглощения указанных выше модельных веществ. При этом интенсивные полосы поглощения в области  $700\text{—}900\text{ см}^{-1}$  особенно важны для целей структурного исследования. Они связаны с неплоскими деформационными колебаниями незамещенных водородных атомов бензольного кольца и хорошо отражают положение замещающих групп [4]. В частности, в спектрах поглощения, приведенных на рис. 1, интенсивная полоса в области  $11,6\text{ м}$ , присутствующая в спектре обоих соединений, должна быть отнесена к структуре четырехзамещенного бензола. Интенсивная полоса в области  $8,3\text{ м}$  относится обычно к деформационным колебаниям —ОН.

Особый интерес для целей структурного исследования оксибензиламинов представляют обнаруженные нами полосы поглощения в области 11 и 11,92  $\mu$ ; первая из них присутствует в спектре дибензиламина, вторая — в спектре трибензиламина. Эти полосы должны быть связаны с наличием диметиленаминного и триметиленаминного мостиков между фенольными ядрами. Спектры поглощения многоядерных оксибензиламинов, полученных на основе фенола и ряда его бифункциональных производных, подтверждают это заключение. Синтез этих соединений производился по методу, описанному в работе [5], путем нагревания тщательно растертой смесью

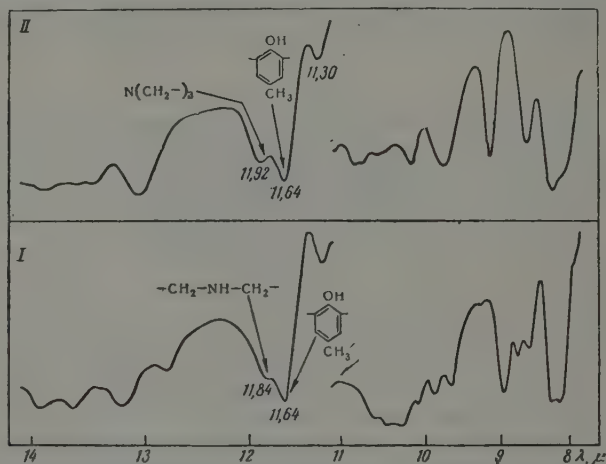


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения 2,2'-диоксис-3,5,3',5',5''-тетраметилдибензиламина (I) и 2,2',2''-триоксис-3,5,3',5',3'',5''-гексаметилтрибензиламина (II)

соответствующего фенола с гексаметилентетрамином в открытой колбе на масляной бане.

Полученный продукт несколько раз растирали с дистиллированной водой для удаления непрореагировавшего гексаметилентетрамина и затем подвергали обработке водяным паром для удаления остаточного фенола. Состав смесей, условия реакции и выход оксибензиламина приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав реакционной смеси	Условия реакции			Выход продукта, % к теории
	молярное соотношение реагентов	t, °C	время	
Фенол	1,40	150	2 часа	53,0
Гексаметилентетрамин	1			
n-Крезол	1,40	150	30 мин.	76,5
Гексаметилентетрамин	1			
n-Трет-бутилфенол	1,80	150	15 мин.	84,0
Гексаметилентетрамин	1			

Полученные таким образом многоядерные оксибензиламины представляют собой порошки желтого цвета, легко растворимые в обычных раст-



телях. Они являются сравнительно низкомолекулярными соединениями молекулярный вес 300—400).

На рис. 2 приведены спектры поглощения многоядерных оксibenзиламинов. Помимо указанных выше интенсивных полос поглощения, соответствующих структуре четырехзамещенного бензола и гидроксилу, в спектрах этих соединений присутствуют интенсивные полосы в области

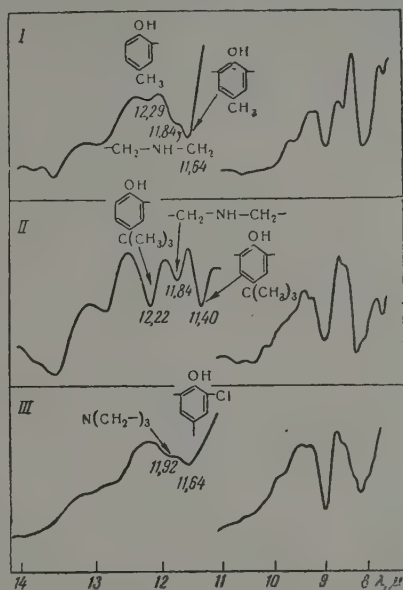
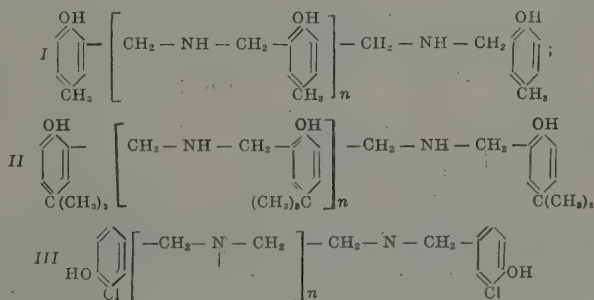


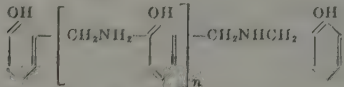
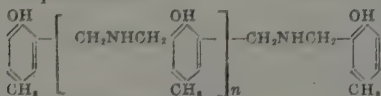
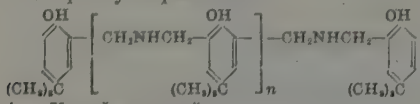
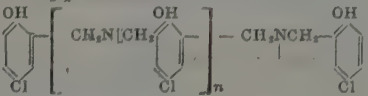
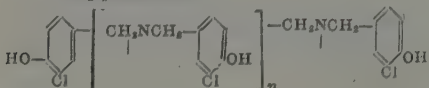
Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения многоядерных оксibenзиламинов:



2,2 μ, соответствующие структуре трехзамещенного бензола — концевым группам этих соединений. В спектрах всех оксibenзиламинов, полученных на основе фенола и его *n*-замещенных производных, присутствует полоса поглощения в области 11,84 μ, в то время как в спектре оксibenзиламина, полученного на основе *o*-хлорфенола, эта полоса сдвинута в область 11,92 μ. Как указывалось выше, эти полосы следует связать с наличием в этих соединениях диметилснминного и триметилснминного мостиков между фенольными ядрами. Эти результаты согласуются с тем известным фактом, что *n*-замещенные производные фенола реагируют с гексаметилен-тетраминном с образованием преимущественно дибензиламинов, в то время как *o*-замещенные образуют преимущественно трибензиламины. При термомеханическом исследовании многоядерные оксibenзиламины, полу-

ченные по указанному выше методу, ведут себя как низкомолекулярное стекло. Путем проведения реакции между соответствующим фенолом, гексаметилентетрамином в растворе дифенила нами получены высокомолекулярные оксисбензиламины (полиоксисбензиламины). Синтез полиоксисбензиламинов проводился в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой, в токе азота. Предполагаемые структурные формулы полученных нами полимеров, условия реакции и данные элементарного анализа приведены в табл. 2.

Таблица

Полиоксисбензиламин	Условия реакции		Выход полимера, % к теории	Элементарный состав, %
	t, °C	Время, часы		
<b>1. Фенольный</b> 	140	7	60	Расчет: N 10, C 71, H 6 Анализ: N 7, C 73, H 6
<b>2. п-Крезольный</b> 	160	7	28	Расчет: N 9, C 72, H 7 Анализ: N 7, C 73, H 8
<b>3. п-Трет-бутилфенольный</b> 	160	7	72	Расчет: N 7, C 75, H 9 Анализ: N 5, C 76, H 10
<b>4. п-Хлорфенольный</b> 	150	8	44	Расчет: N 8, C 70, H 6 Анализ: N 6, C 70, H 6
<b>5. о-Хлорфенольный</b> 	150	10	30	Расчет: N 8, C 70, H 6 Анализ: N 6, C 70, H 6

Примечание: Во всех случаях молекулярное соотношение гексаметилентетрамина к фенолу составляло 1:2,5. Количество дифенила бралось из расчета вес. частей дифенила на 1 вес. часть фенола.

Полимеры очищались от дифенила и низкомолекулярных компонентов путем экстракции горячим ацетоном. Полиоксисбензиламины представляют собой слабоокрашенные в желтый цвет порошки, не растворимые, но набухающие в обычных растворителях. Они хорошо совмещаются с пластификаторами, образуя эластичные студии.

Фактическое содержание азота в этих полимерах ниже рассчитанное из приведенных в таблице формул. Одновременно несколько завышено содержание водорода и углерода. Эти результаты показывают, что в процессе синтеза полимеров диметиленамины и триметиленамины мости частично разрушаются с выделением азота, вероятно, в виде аммиака или метиламина.

Снятые нами рентгенограммы высокомолекулярных оксисбензиламинов оказались характерными для аморфных веществ. На рис. 3 приведены спектры

поглощения полиоксibenзиламинов в инфракрасной области, снятые в вазелиновом масле. Как и в случае многоядерных оксibenзиламинов, в спектрах поглощения полимеров, полученных на основе фенола и его *n*-замещенных производных, присутствует полоса, характерная для метиленаминного мостика (вблизи 11,84  $\mu$ ), в то время как в спектре полимера, полученного на основе *o*-хлорфенола, обнаруживается полоса, характерная для триметиленаминного мостика (вблизи 11,92  $\mu$ ). Полосы поглощения в области 12,2  $\mu$ , характерные для концевых групп этих полимеров, значительно ослаблены, но полностью не исчезают, что является, видимо, следствием значительной разветвленности полученных нами полимеров.

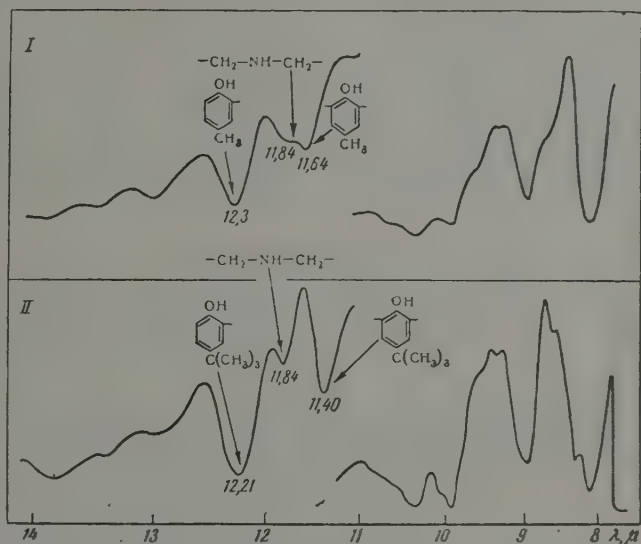
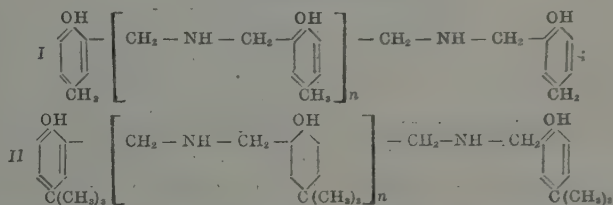


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения высокомолекулярных оксибензиламинов:



Полиоксibenзиламины были также исследованы при помощи термомеханического метода. Методика термомеханического исследования, использованная в настоящей работе, не отличалась от применявшейся ранее [6].

На рис. 4 приведены термомеханические кривые для пластифицированных полимеров на основе фенола и *n*-крезола. Образцы для термомеханического исследования готовились прессованием тщательно растертой смеси полимера и пластификатора (дибутилфталат) в весовом соотношении 1 : 1. Образцы из фенольного полимера прессовались при температуре 140° С, удельном давлении 50 кг/см<sup>2</sup> и выдержке 15 мин., из *n*-крезольного полимера — при температуре 130° С, удельном давлении 50 кг/см<sup>2</sup> и выдержке 30 мин.

Кривая *a* рис. 4, соответствующая *n*-крезолному полимеру, является типичной для всех полимеров, полученных на основе *n*-замещенных фе-

полов. Участок кривой, показанный пунктиром, соответствует термическому распаду полимера.

Из рассмотрения данных, приведенных на рис. 4, следует, что полиоксибензиламины на основе фенола и его *n*-замещенных производных представляют собой линейные аморфные полимеры, сшитые редкими поперечными связями. При температурах выше  $T_g$  полимеры переходят в высокоэластическое состояние и при более высоких температурах сшиваются еще сильнее. При этом плотность пространственной сетки возрастает и термомеханическая кривая проходит через максимум. Фенольный полимер сшивается до неплавкого и нерастворимого состояния, полимеры на основе *n*-замещенных фенолов при температурах выше  $160^\circ\text{C}$  разрушаются с образованием низкомолекулярных продуктов.

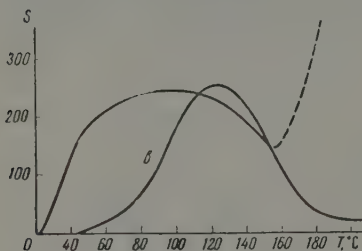


Рис. 4

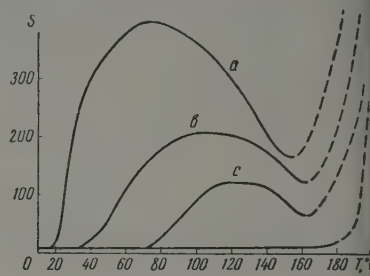


Рис. 5

Рис. 4. Термомеханические кривые пластифицированных полиоксибензиламинов, полученных на основе: а — *n*-крезола; в — фенола

Рис. 5. Термомеханические кривые полиоксибензиламинов, полученных на основе *n*-трет-бутилфенола, пластифицированных различными количествами дибутилфталата (в вес.%): а — 100%; в — 50%; с — 30%; d — без пластификатора

эластическое состояние и при более высоких температурах сшиваются еще сильнее. При этом плотность пространственной сетки возрастает и термомеханическая кривая проходит через максимум. Фенольный полимер сшивается до неплавкого и нерастворимого состояния, полимеры на основе *n*-замещенных фенолов при температурах выше  $160^\circ\text{C}$  разрушаются с образованием низкомолекулярных продуктов.

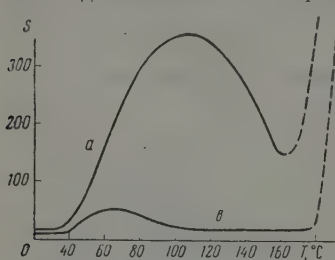


Рис. 6. Термомеханические кривые пластифицированных полиоксибензиламинов, полученных на основе хлоразамещенных фенола: а — полимер на основе *n*-хлорфенола и в — полимер на основе *o*-хлорфенола

способности полимеров к высокоэластической деформации. Без пластификатора высокополимерные оксибензиламины при термомеханических исследованиях ведут себя как полимеры с очень жесткими цепями, которых лежат выше температуры их термической стабильности (кривая d рис. 5).

На рис. 6 приведены термомеханические кривые для пластифицированных полимеров, полученных на основе *o*- и *n*-хлорфенола. Образцы готовились прессованием тщательно растертой смеси полимера и пластификатора, взятых в весовом соотношении 1 : 1, по следующему режиму: температура прессования  $130^\circ\text{C}$ , удельное давление  $50\text{ кг/см}^2$  и выдержка 30 мин.



Термомеханическое поведение *n*-хлорфенольного полимера аналогично поведению других полимеров, полученных на основе *n*-замещенных фенолов. В случае *o*-хлорфенольного полимера, как уже отмечалось ранее, фенольные ядра связаны по преимуществу трибензиламиновыми мостиками, в результате этого полимер должен быть сильно разветвлен и частично сшит. Характер термомеханической кривой подтверждает это заключение. В пределах температур до 100°С полимер проявляет тенденцию к возникновению высокоэластической деформации, которая, однако, быстро исчезает при повышении температуры в силу высокой термоактивности полимера. При этом сохраняется способность полимера к термическому распаду при температурах выше 160°С.

Приведенные выше результаты термомеханического исследования оксибензиламинов позволяют сделать заключение, что в процессе термического воздействия они вначале сшиваются по месту аминных групп переходом диметиламинных мостиков в триметиленаминные. Последние значительно менее стабильны и способны далее распадаться при температурах выше 160°С, по-видимому, с образованием довольно стабильных свободных радикалов, являющихся источником вторичных реакций, вызывающих отверждение фенольно-формальдегидных смол.

### Выводы

1. Установлено, что взаимодействие между гексаметилентетрамином и одноядерными фенолами в растворе дифенила приводит к образованию олимерных оксибензиламинов.
2. Полиоксибензиламины на основе фенола и его *n*-замещенных производных представляют собой аморфные линейные полимеры, сшитые цепями поперечными связями. Полимеры характеризуются весьма жесткими цепями,  $T_g$  которых лежит выше их термической стабильности; замещенные производные фенола образуют сильно разветвленные и сшитые полимеры.
3. Полиоксибензиламины на основе фенола в процессе термического воздействия сшиваются до неплавкого и нерастворимого состояния, оксибензиламины на основе *o*- и *n*-замещенных производных фенола термически не стабильны и разрушаются при температурах выше 160°С с образованием низкомолекулярных продуктов.
4. Сняты инфракрасные спектры поглощения модельных оксибензиламинов, многоядерных оксибензиламинов и полиоксибензиламинов. Во всех этих соединениях обнаружены интенсивные полосы поглощения, связанные с наличием диметиленаминового (11,84 м) и триметиленаминового (11,92 м) мостиков между фенольными ядрами.

Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила  
3.IV.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiss, W. Schaden, Monatsh. Chem., 81, 999, 1950; K. Hultsch, Chemie der Phenolharze, Berlin, 1950, 141.  
R. W. Martin, The Chemistry of Phenolic Resins, New York, 1956, 157.  
K. Hultsch, Chem. Ber., 82, 16, 1949.  
R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., London, 1260, 1947;  
H. W. Thompson, P. Torkington, Trans. Faraday Soc., 41, 246, 1945.  
A. Zinke, G. Zigeuner, G. Weiss, W. Leopold-Lowenthal, Monatsch. Chem., 81, 1098, 1950.  
Л. А. Игониц, Н. А. Красулина, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 17, 295, 1955.

INVESTIGATIONS OF OXYBENZYLAMINES OBTAINED FROM PHENOL  
AND ITS MONONUCLEAR DERIVATIVES

*L. A. Igonin, E. G. Gintsberg, N. A. Krasulina, S. I. Bass and  
V. A. Kargin (Moscow)*

## S u m m a r y

Interaction between hexamethylenetetramine and mononuclear phenols in diphenyl has been found to lead to polymeric oxybenzylamines. These are amorphous linear polymers connected by rare cross links. The polymers are characterized by very rigid chains the  $T_g$  of which lies above their thermal stability. The *o*-substituted phenol derivatives form highly branched and cross linked polymers. The phenol polyoxybenzylamines cross link to the non-fusible and non-soluble state, those based on the *o*- and *p*-phenol derivatives are unstable and decompose at temperatures above 160° C, with formation of low molecular products.

The infrared absorption spectra of oxybenzylamines, multinuclear oxybenzylamines and polyoxybenzylamines have been obtained. In all the compounds intensive absorption bands have been revealed, associated with the presence of dimethylamine (11.84  $\mu$ ) and trimethylamine (11.92  $\mu$ ) cross links between the phenol nuclei.

---

## О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ГРУПП В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

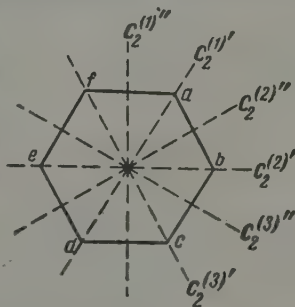
## ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ УПРОЩЕННЫМ МЕТОДОМ ТЕОРИИ ГРУПП

О. К. Давтян

В предыдущей статье [1] были даны основные положения упрощенного метода теории групп. Для большей ясности принципа применения этого метода и для выяснения его специфической особенности в настоящей статье мы рассмотрим конкретный пример симметричной молекулы. В этом отношении подходящим примером является молекула бензола (как характерная симметричная молекула) с точки зрения метода локализованных электронных пар и метода молекулярных орбит. Для сравнения предложенного метода упрощения с обычным методом теории групп попытаем целесообразным параллельно проводить решение обоими способами. Это позволяет наилучшим образом оценить предложенный нами метод. Кроме того, ряд вычислительных данных, необходимых для обычного метода теории групп, мы будем использовать для применения метода упрощения.

## Определение энергии подвижных электронов молекулы бензола по методу локализованных электронных пар

Применение обычного метода теории групп [2]. Молекула бензола принадлежит к точечной группе  $D_{6h} = D_{6h}$ . Можно показать, что решение задачи для  $C_i$  не дает полезных результатов; следовательно, мы можем использовать группу  $D_6$ , являющуюся подгруппой группы  $D_{6h}$ . Элементами этой группы будут ось симметрии шестого порядка  $C_6$  и шесть осей симметрии второго порядка  $C_2$ , перпендикулярных к  $C_6$ . Группа состоит из 12 операций, образующих пять классов:



$E, C_2, 2C_3 (\bar{C}_3, C_3^{-1}), 2C_6 (C_6, C_6^{-1}),$   
 $3C_2' (C_2^{(1)'}, C_2^{(2)'}, C_2^{(3)'})$  и  $3C_2'' (C_2^{(1)''}, C_2^{(2)''}, C_2^{(3)'')$ .

На рисунке пунктирными линиями показаны направления осей симметрии второго порядка.

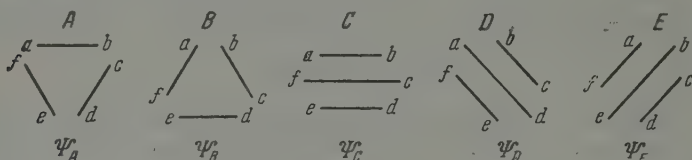
Вариационная функция, описывающая общую систему шести подвижных  $\pi$ -электронов, получается посредством линейных комбинаций собственных функций пяти канонических структур:

$$\Psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B + c_C \phi_C + c_D \phi_D + c_E \phi_E. \quad (1)$$

Вековое уравнение, отвечающее функции (1), является уравнением пятой степени, т. е.

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - S_{AA}E & \dots & H_{AE} - S_{AE}E \\ H_{BA} - S_{BA}E & \dots & H_{BE} - S_{BE}E \\ H_{EA} - S_{EA}E & \dots & H_{EE} - S_{EE}E \end{vmatrix} = 0 \quad (2)$$

Волновые функции канонических структур, входящие в (1), образуют базис приводимого представления группы  $D_6$ . Для разложения приводимого представления на неприводимые мы должны определить характер матриц приводимого представления. Их можно найти, исходя из данных преобразования канонических структур молекулы бензола под действие операций симметрии группы  $D_6$ . Канонические структуры бензола могут быть представлены в следующем виде:



где  $\psi_A$ ,  $\psi_B$ ,  $\psi_C$ ,  $\psi_D$  и  $\psi_E$  являются собственными функциями канонических структур  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  и  $E$  соответственно.

Пусть  $R$  — любая операция симметрии группы  $D_6$ . Тогда для тождественной операции ( $R = E$ ) в матричной форме мы имеем:

$$E(\psi_A\psi_B\psi_C\psi_D\psi_E) = (\psi_A\psi_B\psi_C\psi_D\psi_E) = (\psi_A\psi_B\psi_C\psi_D\psi_E) \begin{pmatrix} 10000 \\ 01000 \\ 00100 \\ 00010 \\ 00001 \end{pmatrix}$$

Как видно, характер этого тождественного преобразования будет

$$\chi(E) = 5.$$

Рассмотрим операцию вращения второго порядка ( $R = C_2$ ) вокруг главной оси вращения, перпендикулярной к чертежу (рисунок). Нетрудно видеть, что при такой операции каноническая структура  $A$  превращается в  $B$ , структура  $B$  в  $A$ ; а остальные структуры, т. е.  $C$ ,  $D$  и  $E$  остаются неизменными. Тогда

$$C_2(\psi_A\psi_B\psi_C\psi_D\psi_E) = (\psi_B\psi_A\psi_C\psi_D\psi_E) = (\psi_A\psi_B\psi_C\psi_D\psi_E) \begin{pmatrix} 01000 \\ 10000 \\ 00100 \\ 00010 \\ 00001 \end{pmatrix}$$

Отсюда  $\chi(C_2) = 3$ . Точно таким же образом мы находим все преобразования, приведенные в табл. 1. Характеры матриц этих преобразований  $\chi(R)$  даются также в этой таблице

Таблица 1

Преобразования функций канонических структур под действием операций группы  $D_6$

	$E$	$C_2$	$C_2$	$C_2^{-1}$	$C_2$	$C_2^{-1}$	$C_2^{(1)'} C_2^{(2)'} C_2^{(3)'}$	$C_2^{(1)''} C_2^{(2)''} C_2^{(3)''}$	
$\psi_A$	$\psi_A$	$\psi_B$	$\psi_A$	$\psi_A$	$\psi_B$	$\psi_B$	$\psi_B$	$\psi_B$	$\psi_A$
$\psi_B$	$\psi_B$	$\psi_A$	$\psi_B$	$\psi_B$	$\psi_A$	$\psi_A$	$\psi_A$	$\psi_A$	$\psi_B$
$\psi_C$	$\psi_C$	$\psi_C$	$\psi_E$	$\psi_D$	$\psi_D$	$\psi_E$	$\psi_E$	$\psi_C$	$\psi_D$
$\psi_D$	$\psi_D$	$\psi_D$	$\psi_C$	$\psi_E$	$\psi_E$	$\psi_C$	$\psi_C$	$\psi_E$	$\psi_C$
$\psi_E$	$\psi_E$	$\psi_E$	$\psi_D$	$\psi_C$	$\psi_C$	$\psi_D$	$\psi_D$	$\psi_D$	$\psi_E$
$\chi(R)$	5	3	2	0	1	3			



Для определения неприводимых представлений, входящих в состав приводимого представления, кроме указанных характеров, необходимо знать также характеры всех неприводимых представлений группы  $D_6$ . Характеры представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеры неприводимых представлений группы

		$E$	$C_2$	$2C_2$	$2C_2'$	$3C_2''$	$3C_2'''$
$\Gamma_1$	$A_1$	1	1	1	1	1	1
$\Gamma_2$	$A_2$	1	1	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	$B_1$	1	-1	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	$B_2$	1	-1	1	-1	-1	1
$\Gamma_5$	$E_1$	2	2	-1	-1	0	0
$\Gamma_6$	$E_2$	2	-2	-1	1	0	0

Используя данные характеров, приведенных в табл. 1 и 2, посредством формул (24) предыдущей статьи [1] мы можем определить состав приводимого представления. В результате вычислений получаются

$$\Gamma'(k) = \sum_j a_j \Gamma_j(R) = 2\Gamma_1(R) + \Gamma_4(R) + \Gamma_5(R). \quad (3)$$

Согласно этим результатам приводимое представление, базисом которого является совокупность собственных функций канонических структур, включает в себя неприводимые представления  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ .

Дальнейший ход решения задачи заключается в симметризации волновой функции (1), т. е. в разложении ее на составляющие, совокупность которых будет являться базисом неприводимых представлений  $\Gamma_4$  и  $\Gamma_5$ . Для этой цели мы можем использовать уравнения (12) и (3). Вычисления показывают, что

$$\Psi = c_1 \psi_1^{(1)} + c_2 \psi_2^{(1)} + c_3 \psi_3^{(4)} + c_4 \psi_4^{(5)} + c_5 \psi_5^{(5)}, \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^{(1)} &= \psi_A + \psi_B, & \psi_2^{(1)} &= \psi_C + \psi_D + \psi_E, \\ \psi_3^{(4)} &= \psi_A - \psi_B, & \psi_4^{(5)} &= \psi_C - \psi_D, & \psi_5^{(5)} &= \psi_D - \psi_E \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Уравнение, отвечающее (4), будет уравнением пятой степени. Однако при применении теоремы по отбору матричных элементов уравнение совершенно упрощается.

Очень важным положением по применению теории групп в квантовой химии является теорема по отбору матричных элементов. Согласно этой теореме матричные элементы оператора скалярной физической величины отличны от нуля только для волновых функций одного и того же приводимого представления и (в случае вырождения) для одинаковых состояний системы функций одного и того же вырожденного неприводимого представления:

$$\int \psi_m^{(i)*} L \psi_l^{(j)} d\tau = \text{const } \delta_{ij}; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & i=j, \\ 0, & i \neq j, \end{cases} \quad (6)$$

где  $L$  — оператор,  $i$  и  $j$  относятся к функциям, принадлежащим к различным ( $i \neq j$ ) или одинаковым ( $i = j$ ) неприводимым представлениям, а  $k$  и  $l$  к функциям, являющимся различными (или одинаковыми) членами системы одного и того же вырожденного неприводимого представления;  $m$  и  $l$  суть номера волновых функций состояний, образующих базисы неприводимых представлений рассматриваемой группы симметрии.

Частными случаями матричных элементов являются матричные элементы оператора Гамильтона и единичного оператора, т. е.

$$\int \phi_m^{(i)*} H \phi_l^{(j)} d\tau = \text{const } \delta_{ij},$$

$$\int \phi_m^{(i)*} \phi_l^{(j)} d\tau = \delta_{ml} \delta_{ij}.$$

Здесь  $\delta_{ml}$  при  $m \neq l$  есть интеграл неортогональности.

В связи с этой теоремой укажем, что если система вырожденных функций встречается несколько раз, то можно доказать, что матричные элементы для одинаковых соответствующих членов систем функций должны быть равны друг другу.

При применении уравнений (7) и (8) вековой определитель будет принимать следующий вид:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & 0 & 0 & 0 \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & H_{33} - S_{33}E & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & H_{44} - S_{44}E & H_{45} - S_{45}E \\ 0 & 0 & 0 & H_{54} - S_{54}E & H_{55} - S_{55}E \end{vmatrix} = 0$$

Отметим, что последние матричные элементы этого уравнения относятся к двукратно выраженному неприводимому представлению; поэтому согласно теореме отбора матричных элементов их можно было записать также в виде

$$\begin{vmatrix} H_{44} - S_{44}E & H_{45} - S_{45}E \\ H_{54} - S_{54}E & H_{55} - S_{55}E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} H_{44} - S_{44}E & 0 \\ 0 & H_{55} - S_{55}E \end{vmatrix}.$$

Из уравнения (9) следует, что

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{12} - S_{12}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0, \quad (1)$$

$$H_{33} - S_{33}E = 0, \quad (1)$$

$$\begin{vmatrix} H_{44} - S_{44}E & H_{45} - S_{45}E \\ H_{54} - S_{54}E & H_{55} - S_{55}E \end{vmatrix} = 0. \quad (1)$$

Здесь

$$H_{11} = \int \phi_1^{(1)} H \phi_1^{(1)} d\tau = \int (\phi_A + \phi_B) H (\phi_A + \phi_B) d\tau \quad \text{и т. д.}$$

$$S_{11} = \int \phi_1^{(1)} \phi_1^{(1)} d\tau = \int (\phi_A + \phi_B)^2 d\tau \quad \text{и т. д.}$$

Итак, в результате применения метода теории групп вековой определитель пятого порядка (2) мы разложили на определители второго и третьего порядка. Их решения не представляют никакой трудности.

Произведя вычисления матричных элементов посредством метода локализованных элементарных пар, из уравнений (10), (11) и (12) получим следующие энергетические уровни:

$$\left. \begin{aligned} E &= Q - (1 + \sqrt{13})\alpha, \\ E &= Q - (1 - \sqrt{13})\alpha, \\ E &= Q - 2\alpha, \\ E &= Q, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$Q$  есть кулоновский интеграл, а  $\alpha$  — обменный интеграл. Так как обменный интеграл  $\alpha$  имеет отрицательное значение, то энергия основного состояния шести  $\pi$ -электронов бензола должна определяться выражением

$$E = Q - (1 - \sqrt{13})\alpha = Q + 2,61\alpha. \quad (14)$$

Применение метода упрощения [1]. И в этом случае исходной вариационной функцией является выражение

$$\Psi = A\phi_A + B\phi_B + C\phi_C + D\phi_D + E\phi_E, \quad (15)$$

представляющее собой линейную комбинацию собственных функций пяти канонических структур.

Первая и основная операция метода упрощения заключается в определении матриц, преобразующих функции канонических структур под действием элементов операций группы  $D_6$ . Таким образом, необходимо определить преобразование

$$R(\phi_A \phi_B \phi_C \phi_D \phi_E) = (\phi_A \phi_B \phi_C \phi_D \phi_E) A_R, \quad (16)$$

$$R = E, C_2, C_3, C_3^{-1}C_6, C_6^{-1}, C_2^{(1)'}, C_2^{(2)'}, C_2^{(3)'}, C_2^{(1)''}, C_2^{(2)''}, C_2^{(3)''},$$

и, распределяя по классам, мы имеем

$$R = E, C_2, 2C_3, 2C_6, 3C_2', 3C_2'',$$

$A_R$  — соответствующие преобразующие матрицы. В предыдущем разделе были найдены все эти преобразования, которые были представлены в виде табл. 1. Теперь остается только применить первое положение упрощенного метода, инвариантности  $\Psi$  по отношению к  $R$ , т. е.

$$RA\Psi = \Psi. \quad (17)$$

Для этих преобразований мы можем использовать любые значения  $R$ . Однако, как легко можно видеть, в пределах одного класса мы получим совершенно одинаковые результаты. Из всех элементов операций целесообразно применять элементы того класса, который соответствует наибольшей симметрии. Например, если взять операции вращений, то наилучший результат может дать вращение наивысшего порядка. Так, если применить  $R = C_6$ , то согласно табл. 1 и по выражению (17)

$$\begin{aligned} C_6\Psi &= A\phi_B + B\phi_A + C\phi_D + D\phi_E + E\phi_C = \\ &= A\phi_A + B\phi_B + C\phi_C + D\phi_D + E\phi_E. \end{aligned} \quad (18)$$

Отсюда

$$A = B, \quad C = D = E \quad (19)$$

$$\Psi = A\phi_1 + C\phi_2, \quad (20)$$

$$\phi_1 = \phi_A + \phi_B, \quad \phi_2 = \phi_C + \phi_D + \phi_E. \quad (21)$$

Соответствующее вековое уравнение будет уравнением второго порядка

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0, \quad (22)$$

$$H_{11} = \int (\phi_A + \phi_B) H (\phi_A + \phi_B) d\tau = H_{AA} + H_{AB} + H_{BA} + H_{BB} \text{ и т. д.}$$

Вычисляя эти матричные элементы по методу локализованных пар, получим

$$H_{11} = 2H_{AA} + 2H_{BB} = \frac{5}{2}Q + 6\alpha. \quad (2)$$

Таким же образом мы находим, что

$$H_{12} = H_{21} = 2Q + 9\alpha, \quad (2)$$

$$H_{22} = \frac{9}{2}Q + 9\alpha. \quad (2)$$

Как было уже сказано,  $Q$  и  $\alpha$  являются кулоновским и обменным интегралами соответственно. Подставляя эти значения в (22) и решая, находим наименьшее значение корня в виде

$$E = Q + 2,61\alpha, \quad (2)$$

что точно совпадает с (15).

Применение других операций  $R$  приводит к такому же результату, однако нетрудно проверить, что в этих случаях вековой определитель получается больше второго порядка. Так, при применении  $R = C_2$ ,  $C_2''$  получаются определители четвертого порядка и применение  $R = C_3$ ,  $C_2'$  приводит к определителям третьего порядка.

#### Определение энергетических уровней подвижных электронов бензола методом молекулярных орбит

Вычислительная процедура по применению обычного метода теории групп к методу молекулярных орбит мало отличается от таковой, приведенной в предыдущем разделе к методу локализованных электронных пар. Поэтому здесь мы покажем вычисления только по методу упрощения.

Система орбит шести атомов углерода, линейная комбинация которых дает молекулярную орбиту

$$\varphi = c_a\phi_a + c_b\phi_b + c_c\phi_c + c_d\phi_d + c_e\phi_e + c_f\phi_f, \quad (2)$$

образует базис приводимого представления группы  $D_6$  (точнее группы  $D_{6h} \cdot C_i$ , однако, как было отмечено,  $C_i$  не дает новых результатов). Вековое уравнение, определяющее энергетические уровни подвижных электронов соответственно с (27) будет уравнением шестой степени.

Прежде всего необходимо преобразовать атомные орбиты в (27) под действием элементов операции группы  $D_6$ . На рисунке буквами  $a, b, c, d$ , и  $f$  указаны эквивалентные атомы углерода; соответствующие атомные орбиты в (27) обозначены индексами из этих букв. Под словом эквивалентный понимается взаимозависимость под действием элементов операций группы симметрии. Пунктирными линиями показаны направления осей симметрии второго порядка ( $C_2'$  и  $C_2''$ ). Дальше для удобства вместо коэффициентов  $c_a, c_b$  и т. д. (в уравнении (27)) мы будем писать индексы:  $a, b, c$  и т. д.

Если систему атомных орбит  $\phi_a, \phi_b, \dots, \phi_f$  представить в виде однострочной матрицы, то согласно рисунку мы получим следующие преобразования под действием элементов операций группы:

$$E(\phi_a\phi_b\phi_c\phi_d\phi_e\phi_f) = (\phi_a\phi_b\phi_c\phi_d\phi_e\phi_f),$$

$$C_2(\phi_a\phi_b\phi_c\phi_d\phi_e\phi_f) = (\phi_d\phi_e\phi_f\phi_b\phi_c),$$

$$C_3(\phi_a\phi_b\phi_c\phi_d\phi_e\phi_f) = (\phi_c\phi_d\phi_e\phi_f\phi_a\phi_b)$$

и т. д.

В табл. 3 приводятся все преобразования функций под действием элементов операции группы  $D_6$ .

Для уменьшения порядка векового определения, соответствующей вариационной функции (27), мы можем использовать четвертое пол-



Таблица 3

Преобразование атомных орбит бензола под действием элементов операций группы  $D_6$

	$E$	$C_2$	$C_3$	$C_3^{-1}$	$C_6$	$C_6^{-1}$	$C_2^{(1)'}$	$C_2^{(2)'}$	$C_2^{(3)'}$	$C_2^{(1)''}$	$C_2^{(2)''}$	$C_2^{(3)''}$
$\psi_a$	$\psi_a$	$\psi_d$	$\psi_e$	$\psi_c$	$\psi_b$	$\psi_f$	$\psi_a$	$\psi_c$	$\psi_e$	$\psi$	$\psi_b$	$\psi_d$
$\psi_b$	$\psi_b$	$\psi_e$	$\psi_f$	$\psi_d$	$\psi_c$	$\psi_a$	$\psi_f$	$\psi_b$	$\psi_d$	$\psi_e$	$\psi_a$	$\psi_c$
$\psi_c$	$\psi_c$	$\psi_f$	$\psi_a$	$\psi_e$	$\psi_d$	$\psi_b$	$\psi_e$	$\psi_a$	$\psi_c$	$\psi_d$	$\psi_f$	$\psi_b$
$\psi_d$	$\psi_d$	$\psi_a$	$\psi_b$	$\psi_f$	$\psi_e$	$\psi_c$	$\psi_d$	$\psi_f$	$\psi_b$	$\psi_c$	$\psi_e$	$\psi_a$
$\psi_e$	$\psi_e$	$\psi_b$	$\psi_c$	$\psi_a$	$\psi_f$	$\psi_d$	$\psi_c$	$\psi_e$	$\psi_a$	$\psi_b$	$\psi_d$	$\psi_f$
$\psi_f$	$\psi_f$	$\psi_c$	$\psi_d$	$\psi_b$	$\psi_a$	$\psi_e$	$\psi_b$	$\psi_d$	$\psi_f$	$\psi_a$	$\psi_c$	$\psi_e$

ение упрощенного метода об инвариантности квадрата молекулярной орбиты, т. е.

$$R\varphi^2 = \varphi^2. \quad (28)$$

В качестве  $R$  мы можем применить любое его значение  $R = C_2, C_3, \dots$  как было отмечено, в пределах одного класса операций (например,  $R = C_6, C_6^{-1}$ ) должны быть получены идентичные результаты. И в данном случае наилучшие результаты дает применение операции, соответствующей наибольшей симметрии (в случае операции вращения это будет операция вращения наивысшего порядка; в данном случае  $C_6$  или  $C_6^{-1}$ ). Однако для полного анализа будем рассматривать применение операции симметрии всех классов, разумеется за исключением операции идентичности  $E$ .

Применение операции  $C_2$ . Используя данные преобразований, приведенные в табл. 3, мы имеем

$$\begin{aligned} C_2\varphi^2 &= (a\psi_a + b\psi_e + c\psi_f + d\psi_a + e\psi_e + f\psi_c)^2 = \\ &= (a\psi_a + b\psi_b + c\psi_c + d\psi_d + e\psi_e + f\psi_f)^2. \end{aligned} \quad (29)$$

отсюда

$$\left. \begin{aligned} a &= d, & b &= e, & c &= f, \\ a &= -d, & b &= -e, & c &= -f. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Эти равенства коэффициентов приводят к следующим молекулярным орбитам:

$$\varphi = a\psi_1 + b\psi_2 + c\psi_3, \quad (31)$$

где

$$\psi_1 = \psi_a + \psi_d, \quad \psi_2 = \psi_b + \psi_e, \quad \psi_3 = \psi_c + \psi_f, \quad (32)$$

и

$$\varphi' = a'\psi_1 + b'\psi_2 + c'\psi_3, \quad (33)$$

где

$$\psi_1' = \psi_a - \psi_d, \quad \psi_2' = \psi_b - \psi_e, \quad \psi_3' = \psi_c - \psi_f. \quad (34)$$

Вектовые уравнения, отвечающие (31) и (33), соответственно будут

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & H_{13} - S_{13}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & H_{23} - S_{23}E \\ H_{31} - S_{31}E & H_{32} - S_{32}E & H_{33} - S_{33}E \end{vmatrix} = 0, \quad (35)$$

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - S'_{11}E & H'_{12} - S'_{12}E & H'_{13} - S'_{13}E \\ H'_{21} - S'_{21}E & H'_{22} - S'_{22}E & H'_{23} - S'_{23}E \\ H'_{31} - S'_{31}E & H'_{32} - S'_{32}E & H'_{33} - S'_{33}E \end{vmatrix} = 0. \quad (36)$$

Принимая, что атомные орбиты  $\phi_a, \phi_b, \dots$  являются нормированным взаимно ортогональными и пренебрегая всеми обменными интегралами включающими собственные функции несоседних атомов углерода, получим следующие корни уравнений (35) и (36):

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= q + \beta, & E_4 &= q - \beta, \\ E_2 &= q + \beta, & E_5 &= q - \beta, \\ E_3 &= q - 2\beta, & E_6 &= q + 2\beta, \end{aligned} \right\}$$

где

$$\left. \begin{aligned} q &= \int \phi_a H \phi_a d\tau = \int \phi_b H \phi_b d\tau = \dots = \int \phi_f H \phi_f d\tau, \\ \beta &= \int \phi_a H \phi_b d\tau = \int \phi_b H \phi_c d\tau = \dots = \int \phi_f H \phi_b d\tau \end{aligned} \right\}$$

являются кулоновскими и обменными интегралами. Учитывая, что является отрицательным, из корней (37) только следующие три корня отвечают состоянию наиболее низкого энергетического уровня:

$$E_1 = q + \beta, \quad E_2 = q + \beta, \quad E_6 = q + 2\beta. \quad (38)$$

Каждая молекулярная орбита, соответствующая этим энергетическим уровням, имеет два электрона с противоположными спинами. Поэтому полная энергия шести подвижных ( $\pi$ )-электронов молекулы бензола равна удвоенной сумме трех низких корней (39), т. е.

$$\varepsilon = 6q + 8\beta. \quad (39)$$

Применение операции  $C_3$ . Согласно данным преобразования операции  $C_3$ , представленной в табл. 3,

$$\begin{aligned} C_3 \varphi^2 &= (a\phi_e + b\phi_f + c\phi_a + d\phi_b + e\phi_c + f\phi_d)^2 = \\ &= (a\phi_a + b\phi_b + c\phi_b + d\phi_a + e\phi_e + f\phi_f)^2. \end{aligned} \quad (40)$$

Приравнивая коэффициенты соответствующих функций, получим

$$a = c = e \text{ и } b = d = f, \quad (41)$$

откуда

$$\varphi = a\phi_1 + b\phi_2, \quad (42)$$

где

$$\phi_1 = \phi_a + \phi_c + \phi_e, \quad \phi_2 = \phi_b + \phi_f + \phi_d. \quad (43)$$

Вековое уравнение, отвечающее (43), будет

$$\begin{vmatrix} H_{11} + S_{11} E & H_{12} - S_{12} E \\ H_{21} - S_{21} E & H_{22} - S_{22} E \end{vmatrix} = 0. \quad (44)$$

Корнями этого уравнения являются

$$E_1 = q - 2\beta, \quad E_2 = q + 2\beta. \quad (45)$$

Не трудно проверить, что такие же результаты дает применение операции  $C_3^{-1}$ .

Применение операции  $C_6$ . По данным таблицы преобразования

$$\begin{aligned} C_6 \varphi^2 &= (a\phi_b + b\phi_c + c\phi_a + d\phi_e + e\phi_f + f\phi_a)^2 = \\ &= (a\phi_a + b\phi_b + c\phi_c + d\phi_a + e\phi_e + f\phi_f)^2. \end{aligned} \quad (46)$$

Откуда

$$a = b = c = d = e = f, \quad a = -b = c = -d = e = -f, \quad a = c = e, \quad b = d = f. \quad (47)$$

Равенства коэффициентов приводят к следующим выражениям молекулярных орбит:

$$\varphi_1 = \pm a(\psi_a + \psi_b + \psi_c + \psi_d + \psi_e + \psi_f), \quad (49)$$

$$\varphi_2 = \pm a(\psi_a - \psi_b + \psi_c - \psi_d + \psi_e - \psi_f), \quad (50)$$

$$\varphi_3 = a(\psi_a + \psi_c + \psi_e) + b(\psi_b + \psi_d + \psi_f), \quad (51)$$

$$\varphi_3 = a\psi_1 + b\psi_2. \quad (52)$$

Соответственно с этими выражениями мы имеем три уравнения, определяющие энергетические уровни электронов (точнее, с учетом  $\pm$  в (49) и (50)) мы имеем пять уравнений, которые дают шесть корней:

$$H_1 - S_1 E = 0, \quad (53)$$

$$H_2 - S_2 E = 0, \quad (54)$$

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0, \quad (55)$$

$$H_1 = \int (\psi_a + \psi_b + \psi_c + \psi_d + \psi_e + \psi_f) H (\psi_a + \psi_b + \psi_c + \psi_d + \psi_e + \psi_f) d\tau,$$

$$H_2 = \int (\psi_a - \psi_b + \psi_c - \psi_d + \psi_e - \psi_f) H (\psi_a - \psi_b + \psi_c - \psi_d + \psi_e - \psi_f) d\tau,$$

$$H_{11} = \int (\psi_b + \psi_c + \psi_e) H (\psi_b + \psi_c + \psi_e) d\tau \text{ и т. д.}$$

$$S_1 = \int (\psi_a + \psi_b + \psi_c + \psi_d + \psi_e + \psi_f)^2 d\tau,$$

$$S_2 = \int (\psi_a - \psi_b + \psi_c - \psi_d + \psi_e - \psi_f)^2 d\tau,$$

$$S_{11} = \int (\psi_b + \psi_c + \psi_e)^2 d\tau \text{ и т. д.}$$

В результате решения уравнения (53), (54) и (55) мы получаем следующие корни:

$$E_1 = q + \beta, \quad E_2 = q - \beta, \quad E_3 = q - 2\beta, \quad E_4 = q + 2\beta. \quad (56)$$

Учитывая молекулярные орбиты (49) и (50) с отрицательными знаками, получится еще два корня  $(q + \beta)$  и  $(q - \beta)$ . Точно к таким же результатам приводит применение обычного метода теории групп.

Применение операции  $C_2'$  (например,  $C_2^{(1)'}).$  Согласно табл. 3

$$\begin{aligned} C_2^{(1)'} \varphi^2 &= (a\psi_a + b\psi_f + c\psi_e + d\psi_d + e\psi_c + f\psi_b)^2 = \\ &= (a\psi_a + b\psi_b + c\psi_c + d\psi_d + e\psi_e + f\psi_f)^2 \end{aligned} \quad (57)$$

$$\text{и } \left. \begin{aligned} c &= e, & b &= f, & a &= -a \\ b &= -f, & c &= -e, & d &= -d \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

и, следовательно,

$$\varphi_1 = b(\psi_b + \psi_f) + c(\psi_c + \psi_e), \quad (59)$$

$$\varphi_2 = b(\psi_b - \psi_f) + c(\psi_c - \psi_e) \quad (60)$$

$$\varphi_1 = b\psi_I + c\psi_2 \quad (61)$$

$$\varphi_2 = b\psi_I + c\psi_{II}. \quad (62)$$

Вековые уравнения, соответствующие молекулярным орбитам (61) и (62) являются

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E \end{vmatrix} = 0,$$

и

$$\begin{vmatrix} H_{II} - S_{II}E & H_{I\text{III}} - S_{I\text{III}}E \\ H_{II\text{I}} - S_{II\text{I}}E & H_{II\text{II}} - S_{II\text{II}}E \end{vmatrix} = 0.$$

Решая таким же образом, как было показано выше, находим следующие корни:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= q + \beta, & E_3 &= q - \beta, \\ E_2 &= q - 2\beta, & E_4 &= q + 2\beta. \end{aligned} \right\}$$

Как видно, эти корни совпадают с такими же в (56), что и должно было быть.

Применение операции  $C_2''$  (например,  $C_2^{(1)'}$ ). Для этого мы имеем

$$\begin{aligned} C_2^{(1)'} \varphi^2 &= (a\psi_f + b\psi_e + c\psi_d + d\psi_c + e\psi_b + f\psi_a)^2 = \\ &= (a\psi_a + b\psi_b + c\psi_c + d\psi_d + e\psi_e + f\psi_f)^2. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\left. \begin{aligned} a &= f, & b &= e, & c &= d, \\ a &= -f, & b &= -e, & c &= -d. \end{aligned} \right\}$$

Последние равенства приводят к следующим молекулярным орбитам

$$\varphi_1 = a\psi_1 + b\psi_2 + c\psi_3, \quad (63)$$

$$\varphi_2 = a\psi_I + b\psi_{II} + c\psi_{III}, \quad (64)$$

где

$$\psi_1 = \psi_a + \psi_f, \quad \psi_2 = \psi_b + \psi_e, \quad \psi_3 = \psi_c + \psi_d, \quad (65)$$

и

$$\psi_I = \psi_a - \psi_f, \quad \psi_{II} = \psi_b - \psi_e, \quad \psi_{III} = \psi_c - \psi_d. \quad (66)$$

Таким образом соответствующие вековые уравнения будут:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}E & H_{12} - S_{12}E & H_{13} - S_{13}E \\ H_{21} - S_{21}E & H_{22} - S_{22}E & H_{23} - S_{23}E \\ H_{31} - S_{31}E & H_{32} - S_{32}E & H_{33} - S_{33}E \end{vmatrix} = 0 \quad (67)$$

и

$$\begin{vmatrix} H_{II} - S_{II}E & H_{I\text{III}} - S_{I\text{III}}E & H_{I\text{IIII}} - S_{I\text{IIII}}E \\ H_{II\text{I}} - S_{II\text{I}}E & H_{II\text{II}} - S_{II\text{II}}E & H_{II\text{III}} - S_{II\text{III}}E \\ H_{III\text{I}} - S_{III\text{I}}E & H_{III\text{II}} - S_{III\text{II}}E & H_{III\text{III}} - S_{III\text{III}}E \end{vmatrix} = 0 \quad (68)$$

Корнями этих уравнений являются:

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= q + \beta, & E_4 &= q - \beta, \\ E_2 &= q + \beta, & E_5 &= q - \beta, \\ E_3 &= q - 2\beta, & E_6 &= q + 2\beta, \end{aligned} \right\} \quad (69)$$

что и следовало ожидать.

Из полученных результатов можно сделать следующее заключение. Для получения минимального значения энергетического уровня молекулярной орбиты может быть применена любая операция группы симметрии данной молекулы. Действительно, полученные нами результа-



азывают, что при применении любого элемента операций группы  $D_6$  молекуле бензола всегда появляется корень  $E = q + 23$ , представляющий собой наинизший энергетический уровень. Это не является случайным явлением, а принципиально связано с условием решения задачи. Чтобы получить энергию общей системы в основном состоянии (в данном случае шести подвижных электронов молекулы бензола), необходимо применить такую из операций группы, которая приводит к везным уравнениям, совместное решение которых дает все возможные энергетические уровни (в данном случае шесть корней). Из этих энергетических уровней с учетом принципа Паули выбираются те, которые являются наинизшими. С этой точки зрения, для молекулы бензола, кроме операции  $C_6$  (или  $C_6^{-1}$ ), удобно пользоваться также либо операцией  $C_2$ , либо  $\sigma$ . В последнем случае можно применить любой из элементов этого класса — они дают идентичные результаты.

### Выводы

1. В качестве примера решения задач упрощенным методом теории групп проведено вычисление энергии шести подвижных электронов молекулы бензола по методу локализованных электронных пар и по методу молекулярных орбит. В обоих случаях полученные данные и степень приближения векового уравнения не отличаются от таковых при применении обычного метода теории групп.

Показано, что предложенный метод упрощения весьма прост и не требует специального знания по теории представлений и по другим вопросам теории групп, которые необходимы для применения обычного метода теории групп.

Одесский государственный  
университет им. И. И. Мечникова

Поступила  
17.IV.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- О. К. Давтян, Ж. физ. химии, 33, 108, 1960.  
E. Hückel, Z. Phys. 70, 204, 1931; 72, 310, 1931; 76, 628.  
Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбалл, Квантовая химия, ГИИЛ, М., 1948.

### ON THE APPLICATION OF THE GROUP THEORY IN QUANTUM CHEMISTRY. II

O. K. Davtyan (Odessa)

### Summary

Two methods of symmetrization of an initial eigenfunction have been considered. A strict proof of the basic expressions has been given.

It has been shown that the application of the group theory method in quantum chemistry may be simplified on the basis of the following principles:

I) The complete eigenfunction of the general system in the fundamental state is invariant with respect to transformations under the action of the group symmetry operation of the molecule.

II) The quantum mechanical spread of the electron density in the closed shells of the molecule has the same symmetry as the symmetry of the field of the nuclear residue.

III) The optimal molecular orbit, representing a linear combination of atomic orbits, may be only real.

IV) The square of the molecular orbits is invariant with respect to transformations of the operations of group symmetry of the molecule.

On subjecting the molecule to the action of group symmetry operations the principles presented permit one to find all possible identical expressions of the initial variation function. With the aid of these identities all possible equalities of the coefficients of the variation function  $C_g$  are determined. In all cases this leads to the same simplifications of the secular equation as in applying the usual group theory method.

# МЕТОД ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА И КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

## II. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИИ ПРИ ОБМЕНЕ

*В. И. Лозгачев*

Уравнения обмена, выведенные в предыдущей статье, справедливы при условии, когда коэффициент диффузии равен нулю или бесконечности [1]. Найдем более общие уравнения, связывающие между собой явления диффузии и обмена.

Рассмотрим более общий вариант двустороннего обмена, систем двух образцов, обменные слои которых взаимодействуют как между собой посредством обмена через газовую фазу, так и с нижележащими слоями вещества через самодиффузию. Образцы будем рассматривать как диски или стержни равной длины  $l$ , а если диффузия не доходит до противоположной стороны диска, — как полубесконечные стержни с изолированной боковой поверхностью. Площади сечения дисков —  $s_1$  и  $s_2$ . При этом диффузия будет направлена вдоль оси  $x$  дисков, а уравнения диффузии будут одномерными. В соответствии с законом Фика дифференциальное уравнение для одномерной диффузии в случае радиоактивных изотопов имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(t),$$

где  $c$  — концентрация радиоактивных атомов в образце \*,  $D$  — коэффициент диффузии, функция  $f(t)$  учитывает радиоактивный распад в процессе диффузии.

Положим  $f(t) = 0$ . Тогда для системы двух образцов будем иметь

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \alpha_1}{\partial x^2}, \quad \frac{\partial \alpha_2}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \alpha_2}{\partial x^2},$$

где  $\alpha_1 = \alpha_1(x, t)$ ,  $\alpha_2 = \alpha_2(x, t)$  — функции, определяющие значение удельной активности образцов в плоскости  $x$  в любой момент времени  $t$ .

Краевые условия. Для вывода граничных условий на границе  $x = 0$  воспользуемся дифференциальными уравнениями, полученными ранее для случая обмена без учета диффузии в слоях равной толщины (см. [1]). При наличии диффузии на баланс радиоактивных атомов в обменных слоях будут накладываться диффузионные потоки (рис. 1). Обменный слой I каждую секунду получает за счет диффузии  $D \frac{\partial c_1}{\partial x}$  атомов, в то время как слой II теряет  $D \frac{\partial c_2}{\partial x}$  активных атомов на единицу площади (при  $\alpha_1 > \alpha_2$ ). Принимая во внимание противоположные направления диффузии, изменение активности в обменных слоях I и

\*  $c$  выражается числом радиоактивных атомов в единице объема.

т представим в виде

$$\begin{aligned} dN_1^* &= n_0 \omega_1 (\alpha_2 - \alpha_1) dt + D \frac{\partial c_1}{\partial x} dt, \\ dN_2^* &= n_0 \omega_2 (\alpha_1 - \alpha_2) dt + D \frac{\partial c_2}{\partial x} dt, \end{aligned} \quad (3)$$

$\omega_1$  и  $\omega_2$  — соответствующие вероятности перехода. Отсюда получаем систему дифференциальных уравнений в качестве граничных условий в точке  $x = 0$ :

$$\begin{aligned} \delta_0 \bar{n}' \frac{d\alpha_1}{dt} &= n_0 \omega_1 (\alpha_2 - \alpha_1) + D \frac{\partial c_1}{\partial x}, \\ \delta_0 \bar{n}' \frac{d\alpha_2}{dt} &= n_0 \omega_2 (\alpha_1 - \alpha_2) + D \frac{\partial c_2}{\partial x}, \end{aligned} \quad (4)$$

$\delta_0$  — толщина обменного слоя,  $\bar{n}'$  — число молекул в единице его объема.

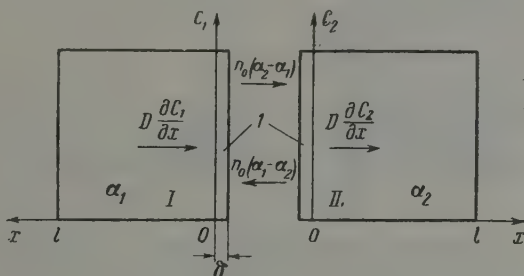


Рис. 1. К выводу граничных условий на границе  $x=0$ : I — обменный слой; I — образец-донор; II — образец-акцептор

Перейдем от концентрации к удельной активности

$$c = \frac{N_A \rho}{M} \alpha = \bar{n} \alpha, \quad (5)$$

$N_A$  — число Авогадро,  $\rho$  — плотность,  $M$  — молекулярный вес,  $\bar{n}$  — число молекул в единице объема. Сведем систему граничных условий к одному уравнению. Для этого сложим их почленно, умножив соответственно на  $s_1$  и  $s_2$ . Положив затем  $\alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 = \beta$ , найдем

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = A \frac{\partial \beta}{\partial x} \quad (x=0), \quad (6)$$

$A = D \bar{n} / \delta_0 \bar{n}'$ . Аналогичным образом преобразуем систему дифференциальных уравнений (2). Получаем

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} \quad (x > 0). \quad (7)$$

Идем решение уравнения диффузии (7) при условии (6) и заданном начальном условии.

Имеем систему уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \beta}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \beta}{\partial x^2} \quad (x \geq 0); \quad \frac{\partial \beta}{\partial t} = A \frac{\partial \beta}{\partial x} \quad (x=0); \\ \frac{\partial \beta}{\partial x} &= 0 \quad (x=l); \quad \beta = \alpha_1(0) s_1 + \alpha_2(0) s_2 = \beta_0 \quad (t=0). \end{aligned} \quad (8)$$

Нетрудно видеть, что простое решение

$$\beta(x, t) = \beta_0$$

удовлетворяет условиям (8). Единственность решения (9) легко доказывается, исходя из принципа максимального значения [2], который остается справедливым в данном случае. Возвращаясь к первоначальным обозначениям, будем иметь

$$\alpha_1(x, t) s_1 + \alpha_2(x, t) s_2 = \alpha_1(0) s_1 + \alpha_2(0) s_2 = \text{const.}$$

Полученное выражение показывает, что диффузия не нарушает симметрии процесса обмена на поверхностях образцов, более того эта симметрия сохраняется на всей их глубине (для любых  $x$ ) (рис. 2)

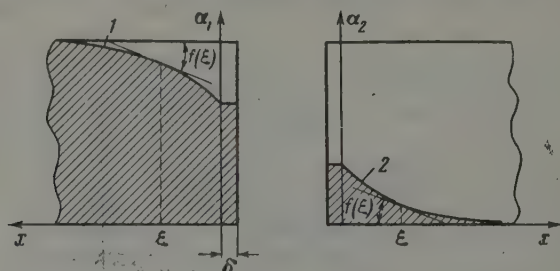


Рис. 2. Распределение концентрации изотопа в образцах после опыта. 1 — в доноре; 2 — в акцепторе;  $\text{tg } f(\xi) = \partial \alpha_1 / \partial x = -\partial \alpha_2 / \partial x$ .

Из (10) получаем, кроме того,  $\partial \beta / \partial x = 0$ , откуда

$$s_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = -s_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \quad (x \geq 0),$$

т. е. возникающие в образцах в результате обмена и диффузии градиенты концентрации, умноженные на соответствующие площади в плоскостях, равностоящих от поверхности, в каждый данный момент равны по величине и обратны по знаку.

Из (10) следует

$$\alpha(t) = \frac{\alpha_1(x, t) s_1 + \alpha_2(x, t) s_2}{s_1 + s_2} = \frac{\alpha_1(0) s_1 + \alpha_2(0) s_2}{s_1 + s_2} = U,$$

где  $U$  — удельная активность в стационарном состоянии.

Решение (10), очевидно, остается справедливым и в случае полубесконечного стержня. Соотношение (12) позволяет расчленив систему дифференциальных уравнений диффузии (2), а также систему граничных условий (4) и решить задачу диффузии для одного образца, решение для другого найдется тогда по формуле (12).

Заменив в системе уравнений (4)  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  согласно (12) и опуская индексы, получим уравнение

$$\delta_0 \frac{n}{n} \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \frac{n_0}{n} (\omega_1 + \omega_2) (U - \alpha) + D \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (x=0),$$

Здесь использовано соотношение  $\omega_1 s_1 = \omega_2 s_2$  [1]. Замечаем, что

$$\omega_1 + \omega_2 = \frac{W_1 + W_2}{\alpha + (W_1 + W_2)(1 - \alpha)} = \Omega(\alpha).$$



$\alpha$  — коэффициент конденсации. Здесь  $\Omega(1) = W_1 + W_2$ . Положив для краткости

$$\delta_0 \frac{\bar{n}'}{n} = \delta_0 \frac{p'}{p} = \delta. \quad \Omega(\alpha) \frac{n_0}{n} = h,$$

уравнение (13) перепишем в виде

$$\delta \frac{\partial \alpha}{\partial t} = h(U - \alpha) + D \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (x=0). \quad (14)$$

Условия на другой границе образцов возьмем в виде

$$\frac{\partial \alpha_1}{\partial x} = \frac{\partial \alpha_2}{\partial x} = 0 \quad (x=l, t \geq 0). \quad (15)$$

В качестве начальных условий и условий в бесконечности будем иметь

$$\alpha_1(x, t) = \alpha_1(0), \quad \alpha_2(x, t) = \alpha_2(0) \quad (t=0),$$

$$\alpha_1(x, \infty) = \alpha_2(x, \infty) = U \quad (t=\infty). \quad (16)$$

В случае одностороннего обмена краевые условия определяются непосредственно. Они в общем случае остаются такими же с той разницей, что вместо суммы вероятностей перехода здесь будет только вероятность  $\omega_1$ , причем стационарная удельная активность  $U$  может быть и нулем. В дальнейшем в силу идентичности краевых условий для обоих образцов индексы при  $\alpha$  будут опускаться.

Ограниченный стержень с изолированной боковой поверхностью. Нахождение функции  $\alpha(x, t)$  в соответствии с краевыми условиями (14), (15), (16) связано с решением системы уравнений:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2} \quad (0 \leq x \leq l), \quad (17_1)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} = 0, \quad (x=l), \quad (17_2)$$

$$\delta \frac{\partial \alpha}{\partial t} = h(U - \alpha) + D \frac{\partial \alpha}{\partial x} \quad (x=0), \quad (17_3)$$

$$\alpha = \alpha(0) \quad (t=0), \quad (17_4)$$

Эта краевая задача отличается от подобных задач теории теплопроводности тем, что на границе задается соотношение между производными функции по времени и по координате [см. (17<sub>3</sub>)]. Это различие вытекает из того, что теория теплопроводности пренебрегает дискретным строением вещества, так как скорость распространения тепла относительно велика и практически не зависит от температуры. Подобная модель здесь может быть построена только искусственно. В области диффузии вещества такая модель реальна, поскольку скорость броуновского движения частиц (фронтальная скорость) неизмеримо меньше и сильно зависит от температуры. Применение радиоактивных изотопов дает возможность наглядно ощутить это различие.

Для решения задачи (17) применим схему, обычно рекомендуемую для подобных случаях [2, 9]. Решение будем искать в виде

$$\alpha(x, t) = U + V(x, t), \quad (18)$$

где  $V(x, t)$  определяет отклонение удельной активности от стационарного состояния. Подставив (18) в (17), получим условия, которым подчинена

функция  $V(x, t)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & (0 \leq x \leq l); & \quad \delta \frac{\partial V}{\partial t} = -hV + D \frac{\partial V}{\partial x} & (x = 0); \\ \frac{\partial V}{\partial x} &= 0 & (x = l); & \quad V = \alpha(0) - U & (t = 0). \end{aligned}$$

Полученную систему уравнений решаем методом разделения переменных. Полагаем

$$V(x, t) = XT.$$

Комбинируя (20) с (19), найдем

$$T = e^{-k^2 D T},$$

Кроме того, найдем условия, которым должна удовлетворять функция

$$\begin{aligned} X'' + k^2 X &= 0 & (0 \leq x \leq l), \\ X' &= (H - \delta k^2) X & (x = 0), \\ X' &= 0 & (x = l), \end{aligned}$$

где  $H = h/D$ ,  $k^2$  — параметр уравнения. Полученное уравнение является уравнением типа Штурма — Ливуилля с той особенностью, однако, что в однородное краевое условие при  $x = 0$  входит параметр уравнения. Можно показать, что ему отвечает система собственных значений, определяемых уравнением

$$\operatorname{tg} kl = \frac{H}{k} - \delta k$$

и система собственных функций вида:

$$X_n(x) = A_n \cos k_n(x - l),$$

где  $A_n$  — коэффициент, зависящий от параметра.

Найдем условие ортогональности функций (24). Так как концентрация изотопа в обменном слое всюду одинакова, то фактически функции  $X_n(x)$  определены в интервале от  $-\delta$  до  $l$ . На этом основании в соответствии с общей теорией из уравнений (22) получаем условие

$$\int_{-\delta}^l X_m(x) X_n(x) dx = 0.$$

В силу того что концентрация изотопа в слое  $\delta$  всюду равна концентрации в плоскости  $x = 0$ , из (25) находим

$$\int_0^l X_m(x) X_n(x) dx + \delta X_m(0) X_n(0) = 0,$$

Условие ортогональности (26) может быть получено и формальным путем, который оказывается в данном случае чрезвычайно неудобным.

По теореме сходимости в качестве решения задачи (22), согласно (2) можно написать

$$g(x) = \sum_{n=1}^{\infty} C_n X_n(x),$$

где коэффициенты Фурье

$$C_n = \frac{\int_{-\delta}^l g(x) X_n(x) dx}{\int_{-\delta}^l [X_n(x)]^2 dx}.$$

Требую выполнения начальных условий, из (20) получаем

$$g(x) = V(x, 0) = \alpha(0) - U.$$

Подставив это значение функции в формулу (28), как и в случае (26), найдем

$$C_n = \frac{\int_0^l X_n(x) dx + \delta X_n(0)}{\int_0^l [X_n(x)]^2 dx + \delta [X_n(0)]^2}. \quad (29)$$

Выражение для отклонения от стационарной удельной активности на основании уравнений (20), (21) и (24) можно записать в виде

$$V(x, t) = (\alpha(0) - U) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\int_0^l \cos k_n(x-l) dx + \delta \cos k_n l}{\int_0^l \cos^2 k_n(x-l) dx + \delta \cos^2 k_n l} e^{-k_n^2 D t}. \quad (30)$$

Выполнив интегрирование, согласно (18), найдем окончательное решение задачи (17), удовлетворяющее заданным краевым условиям,

$$\alpha(x, t) = U + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos k_n(x-l) e^{-k_n^2 D t}, \quad (31)$$

где

$$a_n = 4(\alpha(0) - U) \frac{\sin k_n l + k_n \delta \cos k_n l}{2k_n l + \sin 2k_n l + 4k_n l \cos^2 k_n l}, \quad (32)$$

и  $k_n$  — корни трансцендентного уравнения (23).

При  $x=0$  получим изменение со временем удельной активности обменного слоя

$$\alpha(0, t) = U + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos k_n l e^{-k_n^2 D t}. \quad (33)$$

Единственность решения (31) докажем тем, что найдем его операционным методом [3]. Система уравнений (17) в результате преобразования Лапласа принимает вид

$$p \bar{\alpha}(x, p) - \alpha(0) = D \bar{\alpha}''(x, p); \quad (34_1)$$

$$p \bar{\alpha}(0, p) - \delta \alpha(0) = h \left[ \frac{U}{p} - \bar{\alpha}(0, p) \right] + D \bar{\alpha}'(0, p); \quad (34_2)$$

$$\bar{\alpha}'(l, p) = 0, \quad (34_3)$$

где  $\bar{\alpha}(x, p) = \int_0^{\infty} \alpha(x, t) e^{-pt} dt$ . (Производные берутся по  $x$ .) Решение обыкновенного дифференциального уравнения второго порядка (34<sub>1</sub>) при условиях (34<sub>2</sub>) и (34<sub>3</sub>) получается в виде

$$\bar{\alpha}(x, p) = \frac{\alpha(0)}{p} + (U - \alpha(0)) \frac{h \operatorname{ch} \sqrt{\frac{p}{D}}(x-l)}{p \left[ (\delta + h) \operatorname{ch} \sqrt{\frac{p}{D}} l + \sqrt{Dp} \operatorname{sh} \sqrt{\frac{p}{D}} l \right]}. \quad (35)$$

Таким образом, трудность здесь заключается в отыскании оригинала функции. Путем разложения числителя и знаменателя в ряд Тейлора выражение (35) может быть представлено в виде дроби

$$\bar{\alpha}(x, p) = \frac{\alpha(0)}{p} = \frac{\Phi(p)}{\psi(p)},$$

где  $\Phi(p)$  и  $\psi(p)$  — полиномы целых степеней относительно  $p$ , причем последний не содержит постоянной (оператора в нулевой степени). Поэтому для нахождения оригинала можно применить теорему разложения.

Находим корни уравнения  $\psi(p) = 0$ . Имеем  $p_0 = 0$  и бесчисленное множество корней, определяемых из уравнения

$$(p\delta + h) \operatorname{ch} \sqrt{\frac{p}{D}} l + \sqrt{Dp} \operatorname{sh} \sqrt{\frac{p}{D}} l = 0. \quad (36)$$

В соответствии с теоремой разложения (по Ващенко — Захарченко), имея в виду нулевой корень, можно написать [4]

$$\alpha(x, t) = \frac{\Phi(0)}{\psi'(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\Phi(p_n)}{\psi'(p_n)} e^{p_n t} + \alpha(0), \quad (37)$$

где  $p_n$  — корни уравнения (36),  $\alpha(0)$  является оригиналом изображения  $\alpha(0)/p$ .

Нетрудно видеть, что уравнение (36) после замены гиперболических функций тригонометрическими при подстановке  $i\sqrt{p/D} = k$  совпадает с трансцендентным уравнением (23). Преобразуя аналогичным образом функцию  $\Phi(p_n)$  и производную по оператору знаменателя  $\psi(p_n)$ , используя уравнение (36) и обычные тригонометрические формулы, можно убедиться, что решение (37) приводится к виду (31). В силу идентичности краевых условий решение (31) остается справедливым и при одностороннем обмене.

Решение (31) действительно, кроме того, в случае двусторонней системы образцов при одно- или двустороннем обмене (рис. 3). Средняя пластинка 1 имеет толщину  $2l + 2\delta$ , толщина крайних равна  $l + \delta$ . В этом случае удельная активность образца 1 на интервалах от 0 до  $l$  или от  $-l$  до  $-l$  определяется выражением (31), так как условие в плоскости  $x = 0$ , где происходит встреча диффузионных потоков, равносильно условию на изолированном конце стержня длиной  $l$ . Выражение удельной активности на всем интервале от  $-l$  до  $l$  может быть получено из (31) путем перенесения начала координат с открытого конца стержня на его изолированный конец. При этом получим

$$\alpha(x, t) = U + \sum_{n=1}^{\infty} a_n \cos k_n x e^{-k_n^2 D t}. \quad (38)$$

При одностороннем обмене вместо образцов 2, 3 должна быть среда нулевой или постоянной удельной активностью  $U$ .

Полубесконечный стержень с изолированной боковой поверхностью. Определим функцию  $\alpha(x, t)$  на полубесконечной прямой при условиях (14), (15), (16). Задача связана с решением системы уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 \alpha}{\partial x^2}; & \delta \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= h(U - \alpha) + D \frac{\partial \alpha}{\partial x} & (x=0); \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} &= 0 & (x=\infty); & \alpha &= \alpha(0) & (t=0). \end{aligned} \quad (39)$$

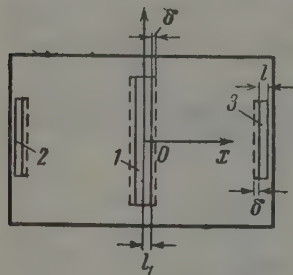


Рис. 3. Двусторонняя активация образца: 1 — пластинка с двумя рабочими поверхностями, 2, 3 — симметрично расположенные образцы с одинаковой удельной активностью



лучу (39) решим операционным методом. Применяв преобразование Лапласа к исходной системе уравнений, найдем

$$p\bar{\alpha}(x, p) - \alpha(0) = D\bar{\alpha}'(x, p); \quad (40_1)$$

$$p\delta\bar{\alpha}(0, p) - \delta\alpha(0) = h\left[\frac{U}{p} - \bar{\alpha}(0, p)\right] + D\bar{\alpha}'(0, p); \quad (40_2)$$

$$\bar{\alpha}'(\infty, p) = 0. \quad (40_3)$$

Решение обыкновенного дифференциального уравнения (40<sub>1</sub>) при условии (40<sub>2</sub>), (40<sub>3</sub>) ищем в виде

$$\bar{\alpha}(x, p) = C_1 e^{\sqrt{\frac{p}{D}}x} + C_2 e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x} + \frac{\alpha(0)}{p}. \quad (41)$$

Определив коэффициенты, получим решение для изображения в виде

$$\bar{\alpha}(x, p) - \frac{\alpha(0)}{p} = h(U - \alpha(0)) \frac{e^{-\sqrt{\frac{p}{D}}x}}{p(p\delta + \sqrt{pD} + h)}. \quad (42)$$

Для нахождения оригинала функции (42) воспользуемся преобразованием Эфроса [3, 4]. Теорема Эфроса формулируется следующим образом. Если  $F(p)$  есть изображение функции  $f(t)$

$$F(p) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt \quad (43)$$

то оригинал  $f^*(t)$  изображения

$$F[\varphi(p)] \Phi(p) = \int_0^{\infty} f(\theta) e^{-p\theta} d\theta \quad (44)$$

дается формулой

$$f^*(\theta) = \int_0^{\infty} f(t) \phi(t, \theta) dt, \quad (45)$$

где  $\phi(t, \theta)$  является оригиналом изображения

$$e^{-t\varphi(p)} \Phi(p) = \int_0^{\infty} \phi(t, \theta) e^{-p\theta} d\theta. \quad (46)$$

Представим (42) в виде произведения двух функций

$$\bar{\alpha}(x, p) - \frac{\alpha(0)}{p} = F[\varphi(p)] \Phi(p) = F(\sqrt{p}) \Phi(p), \quad (47)$$

где положено

$$F(\sqrt{p}) = \frac{h(U - \alpha(0))}{\sqrt{p}(p\delta + \sqrt{pD} + h)}, \quad (48)$$

$$\Phi(p) = \frac{e^{-k\sqrt{p}}}{\sqrt{p}}, \quad k = \frac{x}{\sqrt{D}}. \quad (49)$$

На основании (48) имеем право написать

$$F(p) = \frac{h(U - \alpha(0))}{p(p\delta + p\sqrt{D} + h)}. \quad (50)$$

Найдем функцию  $f(t)$ , являющуюся согласно формуле (43) оригиналом изображения (50). Применяв к функции (50) теорему разложения, получим

искомую функцию в виде

$$f(t) = U - \alpha(0) + \frac{h(U - \alpha(0))}{Dr_c} \left( \frac{e^{-q_1 \sqrt{D}t}}{q_1} - \frac{e^{-q_2 \sqrt{D}t}}{q_2} \right),$$

где

$$q_1 = \frac{1+r_c}{2\delta}, \quad q_2 = \frac{1-r_c}{2\delta}, \quad r_c = \sqrt{1 - \frac{4\delta h}{D}}.$$

Нам остается еще определить функцию  $\phi(t, \theta)$ . Согласно (46) и имеем

$$\phi(t, \theta) = L^{-1} \left[ \frac{e^{-(k+t)\sqrt{p}}}{\sqrt{p}} \right].$$

Обратное преобразование находим по таблицам [3]

$$\phi(t, \theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} e^{-\frac{(k+t)^2}{4\theta}}.$$

Подставив (51) и (52) в формулу (45), получим

$$f^*(\theta) = (U - \alpha(0)) \left[ I(\theta) + \frac{h}{Dr_c q_1} I_1(\theta) - \frac{h}{Dr_c q_2} I_2(\theta) \right].$$

где

$$I(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} \int_0^\infty e^{-\frac{(k+t)^2}{4\theta}} dt,$$

$$I_1(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} \int_0^\infty e^{-\frac{(k+t)^2}{4\theta} - q_1 \sqrt{D}t} dt,$$

$$I_2(\theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta}} \int_0^\infty e^{-\frac{(k+t)^2}{4\theta} - q_2 \sqrt{D}t} dt.$$

Все эти интегралы принадлежат к типу интегралов вероятности. Сделаем необходимые преобразования

$$I(\theta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{k/2\sqrt{\theta}}^\infty e^{-u^2} du = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{k/2\sqrt{\theta}} e^{-u^2} du = \operatorname{erfc} \left( \frac{k}{2\sqrt{\theta}} \right).$$

Интегралы  $I_1(\theta)$  и  $I_2(\theta)$  аналогичны. Преобразуем их следующим образом. Раскрыв скобки в экспоненте, вынесем за знак интеграла постоянную. В общем виде будем иметь

$$I_i(\theta) = \frac{e^{-\frac{k^2}{4\theta}}}{\sqrt{\pi\theta}} \int_0^\infty e^{-p^2 t^2 - q t} dt,$$

где  $p = \frac{1}{2\sqrt{\theta}}$ ,  $q = q_i \sqrt{D} + \frac{k}{2\theta}$ ,  $i = 1, 2$ . Дополнив экспоненту под интегральной функцией до полного квадрата и выделив постоянную часть найдем

$$I_i(\theta) = \frac{e^{-\frac{k^2}{4\theta} + \frac{q^2}{4p^2}}}{\sqrt{\pi\theta}} \int_0^\infty e^{-\left(pt + \frac{q}{2p}\right)^2} dt.$$

Положив далее  $pt + q/2p = u$ , приведем это выражение к виду

$$I_i(\theta) = \frac{2}{V\pi} e^{-\frac{k^2}{4\theta} + \frac{q^2}{4p^2}} \int_{q/2p}^{\infty} e^{-u^2} du = e^{-\frac{k^2}{4\theta} + \frac{q^2}{4p^2}} \operatorname{erfc}\left(\frac{q}{2p}\right)$$

и в первоначальных обозначениях

$$I_i(\theta) = e^{q_i^2 D \theta + k q_i \sqrt{D \theta}} \operatorname{erfc}\left(q_i \sqrt{D \theta} + \frac{k}{2\sqrt{\theta}}\right), \quad (55)$$

где  $i = 1, 2$ .

Согласно соотношениям (47) и (44)

$$L^{-1}\left[\bar{\alpha}(x, p) - \frac{\alpha(0)}{p}\right] = f^*(t).$$

Взяв обратное преобразование, по формуле (53) при  $\theta = t$  и  $k = x/\sqrt{D}$ , найдем решение нашей задачи в окончательном виде

$$\begin{aligned} \alpha(x, t) = & U + (\alpha(0) - U) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \\ & - (\alpha(0) - U) \frac{h}{Dr_c} \left(\frac{w_1(x, t)}{q_1} - \frac{w_2(x, t)}{q_2}\right), \end{aligned} \quad (56)$$

где

$$w_i = e^{q_i^2 D t + q_i^2 D t} \operatorname{erfc}\left(\frac{x + 2q_i D t}{2\sqrt{Dt}}\right),$$

$q_i$  и  $r_c$  определяются согласно выражению (51).

Можно убедиться подстановкой, что полученное выражение удовлетворяет дифференциальному уравнению диффузии и заданным краевым условиям.

При  $x = 0$  из (56) находим изменение удельной активности обменного деля со временем

$$\alpha(0, t) = U - (\alpha(0) - U) \frac{h}{Dr_c} \left(\frac{w(q_1 \sqrt{Dt})}{q_1} - \frac{w(q_2 \sqrt{Dt})}{q_2}\right), \quad (57)$$

где

$$w(z) = e^{z^2} \operatorname{erfc}(z)$$

— табличный интеграл вероятностей [5].

При значениях  $\delta$ ,  $h$  и  $D$  таких, что  $4\delta h/D > 1$ , числа  $q_1$ ,  $q_2$  и  $r_c = \delta(q_1 - q_2)$  будут комплексными. Однако решение (56) при этом остается действительным числом. Так как  $q_1$  и  $q_2$  — сопряженные комплексные числа  $q_1 = a + bi$ ,  $q_2 = a - bi$ , где  $a$  и  $b$  действительные числа, то функции  $w_1$  и  $w_2$ ,  $w_1/q_1$  и  $w_2/q_2$  суть также сопряженные числа

$$\frac{w_1}{q_1} = A + Bi, \quad \frac{w_2}{q_2} = A - Bi.$$

Подставив эти выражения соответственно в формулу (56), находим, что функция  $\alpha(x, t)$  действительна при всех положительных значениях аргументов  $\delta$ ,  $h$ ,  $D$  и  $t$ , так как  $\operatorname{erfc}\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  есть действительное число.

Можно показать также, что выражение (56) является единственным решением предложенной задачи.

**Анализ решений.** Вернемся к исходной системе уравнений, которой удовлетворяют найденные выражения (31) и (56). Наиболее характерным из них является условие на границе  $x = 0$

$$\delta \frac{\partial \alpha(0, t)}{\partial t} = h(U - \alpha(0, t)) + D \frac{\partial \alpha(0, t)}{\partial x}. \quad (5)$$

Это уравнение выведено из предположения, что в изотопном обмене непосредственно участвует обменный слой толщиной  $\delta$ , который играет роль миниатюрного резервуара на поверхности вещества, обладающего определенной емкостью. Это отвечает предложенному механизму изотопного обмена на поверхности вещества через газовую фазу. Если диффузия атомов в глубь образца отсутствует ( $D = 0$ ), то уравнение (5) при начальном условии (16) имеет своим решением

$$\alpha(0, t) = U + (\alpha(0) - U) e^{-\frac{h}{\delta} t}, \quad (5)$$

где

$$\delta = \delta_0 \rho' / \rho, \quad h = \Omega n_0 / \bar{n}.$$

Выражение (59) пригодно для любого образца в любом случае обмена без учета диффузии, поэтому его можно назвать уравнением взаимодействия обменных слоев толщины  $\delta$ . Величина  $h$  может принимать здесь то или иное значение в зависимости от коэффициента конденсации и геометрических факторов.

Покажем, что к уравнению (59) сходятся найденные решения (31) и (56) при  $D = 0$ . В случае ограниченного стержня исключим диффузию, положив  $l = 0$ . При этом трансцендентное уравнение (23) имеет только один корень  $k^2 = h/D\delta$ , а коэффициент  $a_n$  согласно формуле (32)  $a_n = (\alpha(0) - U)$ . Подставив эти величины в исходное выражение (31), получим уравнение (59).

В случае полубесконечного стержня имеем по правилу Лопиталя

$$\lim_{D \rightarrow 0} (q_1^2 D t) = \lim_{D \rightarrow 0} (q_2^2 D t) = -\frac{h}{\delta} t; \quad \lim_{D \rightarrow 0} (D r_c q_1) = -2h,$$

$$\lim_{D \rightarrow 0} (D r_c q_2) = 2h; \quad \lim_{D \rightarrow 0} (q_1 \sqrt{D t}) = -\lim_{D \rightarrow 0} (q_2 \sqrt{D t}) = i \sqrt{\frac{h}{\delta}} t.$$

Подставив найденные величины в решение для обменного слоя (57) получим

$$\alpha(0, t) = U + (\alpha(0) - U) e^{-\frac{h}{\delta} t} \frac{\operatorname{erfc}(y) + \operatorname{erfc}(-y)}{2},$$

где  $y = i \sqrt{\frac{h}{\delta}} t$ . Так как  $\operatorname{erfc}(y) + \operatorname{erfc}(-y) = 2 - (\operatorname{erfc}(y) + \operatorname{erfc}(-y)) = 2$ , то последнее выражение также совпадает с уравнением (59).

Исключим из рассмотрения обменный слой. Положив в (58)  $\delta = 0$  получим новое краевое условие,

$$h(U - \alpha(0, t)) + D \frac{\partial \alpha(0, t)}{\partial x} = 0; \quad (6)$$

часто встречающееся в теории теплопроводности при решении краевых задач параболического и эллиптического типов (условие третьего рода). В применении к данной задаче оно означает, что все атомы радиоактивного изотопа, скопелировавшиеся на поверхности, диффундируют внутрь образца, распределяясь в нем по закону диффузии. Тем самым реальный поверхностный слой вещества заменяется математической плоскостью.

Если теперь положить в уравнение (60)  $D = 0$ , то вместо (59) будем иметь

$$\alpha(0, t) = U, \quad (61)$$

т.е. концентрация активных атомов на поверхности образца равна стационарной и не зависит от времени. Иначе говоря, стационарная концентрация на поверхности исследуемого вещества устанавливается мгновенно. При этом теряет смысл уравнение (59).

Уравнение (61) и, следовательно, условие (60) верно при относительно больших скоростях испарения и малых  $\delta$  (порядка одного монослоя), также при установившемся (регулярном) режиме диффузии, когда число радиоактивных атомов в поверхностном слое мало в сравнении с общим числом радиоактивных атомов, накопившихся в процессе диффузии в образце достаточной толщины.

Решения задачи диффузии при граничном условии (60) хорошо исследованы в теории теплопроводности как для ограниченного, так и для полубесконечного стержней А. В. Лыковым [4], для полубесконечного стержня Г. С. Карслоу [6]. Для полубесконечного стержня соответствующие решения приводятся также авторами [7] и [8]. Однако все они легко могут быть получены из более общих выражений (31) и (56) простой подстановкой  $\delta = 0$ . Так, из (31) при  $\delta = 0$ , положив для удобства  $\mu = \mu_n$ , получаем решение для ограниченного стержня в виде

$$\alpha(x, t) = U + 4(\alpha(0) - U) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_n \cos \mu_n (x-l)}{2\mu_n + \sin 2\mu_n} e^{-\mu_n^2 \frac{Dt}{l^2}}. \quad (62)$$

Трансцендентное уравнение (23) при этом переходит в

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{Hl}{\mu}. \quad (63)$$

Положив  $\delta = 0$  в решении для полубесконечного стержня (56), найдем

$$\begin{aligned} \alpha(x, t) = & U + (\alpha(0) - U) \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \\ & + (\alpha(0) - U) e^{Hx + H^2 Dt} \operatorname{erfc} \left( \frac{x + 2H\sqrt{Dt}}{2\sqrt{Dt}} \right), \end{aligned} \quad (64)$$

так как при  $\delta = 0$ ,  $r_c = 1$ ,  $q_1 = \infty$ ,  $q_2 = H$  (предельный переход). Формула (57) при этом дает

$$\alpha(0, t) = U + (\alpha(0) - U) w(H\sqrt{Dt}). \quad (65)$$

Последнее выражение вытекает из (64) при  $x = 0$ , так как  $\operatorname{erfc}(0) = 0$ . Аналогично, при условии (60) легко получить решение для неограниченной пластины в случае двоянной системы образцов. Общность полученных таким образом выражений для обоих образцов сохраняется.

Методы расчета опытных данных будут приведены в одной из следующих статей.

В заключение выражаю благодарность В. Б. Глазко за консультацию.

### Выводы

Классическим и операционным методами находятся решения задачи диффузии при изотопном обмене через газовую фазу. Для ограниченного стержня при краевых условиях (17) удельная активность вещества в плоскости  $x$  от начала стержня в момент времени  $t$  определяется выражением (31), а для полубесконечного стержня при условиях (39) решением (56).



Найденные решения связывают между собой скорость испарения  $\gamma$ , коэффициент диффузии  $D$ , толщину обменного слоя  $\delta$  и коэффициент конденсации молекул  $\alpha$  при данной температуре.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт минерального сырья

Поступила  
18.IV.1958

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лозгачев, Ж. физ. химии, 33, 2755, 1959.
2. А. Н. Тихонов и А. А. Самарский, Уравнения математической физики, гл. III, 1953.
3. В. А. Диткин и П. И. Кузнецов, Справочник по операционному исчислению, часть 1, § 2—3, М.—Л., 1951.
4. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, гл. XIV, VI, М., 1952.
5. В. Н. Фадеева и Н. М. Терентьев, Таблицы значений интегралов вероятностей от комплексного аргумента, Госиздат, 1954.
6. Г. С. Карслоу, Теория теплопроводности, 1947.
7. Ан. Н. Несмеянов, Н. Ф. Лебедев, В. И. Лозгачев, З. Г. Чудинов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 79, 1955.
8. А. А. Жуховицкий, то же, 101.
9. А. А. Самарский, Вестн. МГУ, № 3, 85, 1947.

#### ISOTOPE EXCHANGE METHOD FOR MEASURING SATURATED VAPOR PRESSURES AND DIFFUSION COEFFICIENTS

*V. I. Lozgachev (Moscow)*

#### Summary

Examination of isotopic exchange through the gaseous phase with account of diffusion in the condensed phase leads to the boundary condition at the specimen surface of the form of (58), where  $\alpha$  is the specific activity,  $U = \alpha (0, \infty)$ ,  $\delta$ —the thickness of the exchange layer,  $n_0$ —the rate of vaporization,  $\bar{n}$ —the number of atoms per unit volume,  $\Omega(\alpha)$ —the transition coefficient [1],  $h = \Omega(\alpha) \frac{n_0}{\bar{n}}$ ,  $D$ —the coefficient of diffusion. Solutions of the diffusion problem by different methods for the above conditions have been found for a bounded and semi-infinite rod and also for an unbounded plane. For a bounded rod conditions (17) the specific activity of a substance in the plane  $x$  at the time  $t$  is determined by the expression (31) and for the semi-infinite rod by the solution (56). The solutions found are applicable both for unidirectional as well as for bidirectional exchange for any specimen.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ  
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХVIII. РАСТВОРИМОСТЬ И СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПЕРЕНОСА ИОНОВ  
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ*Н. А. Измайлов и В. С. Черный*

Ряд работ этой серии [1, 2] был посвящен определению величин  $\lg \gamma_0$  неорганических кислот и их солей в ряду спиртов и кетонов из измерения э. д. с. цепей без переноса. Измерение свободной энергии переноса ионов солей органических кислот из одного растворителя в другой на основании измерения э. д. с. цепей без переноса вызывает затруднения в осуществлении электродов, обратимых к анионам.

В предыдущей статье [3] на основании данных о растворимости было сделано изменение свободной энергии переноса ионов и  $\lg \gamma_0$  солей органических кислот в ряду спиртов и кетонов. Определение величины из растворимости не встречает ограничений при применении для определения растворимости радиоактивных изотопов.

Однако всегда следует иметь в виду, что определение  $\lg \gamma_0$  из растворимости менее точно, чем из э. д. с., так как остаются неизвестными константные коэффициенты активности  $\gamma^*$ . Кроме того, при этом методе определения величин  $\lg \gamma_0$  следует принимать во внимание возможность образования различных кристаллосольватов.

В настоящей работе с целью нахождения  $\lg \gamma_0$  ионов органических кислот и их солей нами определена растворимость их серебряных и, в некоторых случаях, цезиевых солей в ряду спиртов (уксусной, масляной, изопропановой, фенилэтилуксусной, изовалерьяновой, пеларгоновой, стеариновой, бензойной, салициловой, паранитробензойной, параклорбензойной, пикриновой, нитрофенолов и динитрофенолов) и в ряду кетонов (уксусной, масляной, пеларгоновой, стеариновой, бензойной, салициловой, пикриновой). Измерение растворимости солей органических кислот в неводных растворителях имеет самостоятельное значение, так как систематических данных о растворимости серебряных и цезиевых солей органических кислот в неводных растворителях имеется немного [4].

## Экспериментальная часть

При определении растворимости серебряных и цезиевых солей органических кислот применяли радиоактивные изотопы  $\text{Ag}^{110}$  и  $\text{Cs}^{134}$ . Исходными веществами для приготовления серебряных солей были натриевые или калиевые соли соответствующих органических кислот и раствор  $\text{AgNO}_3$ .

Перед исследованием растворимости серебряные соли подвергались анализу на содержание серебра.

Цезиевые соли нитрофенолов и динитрофенолов, а также серебряные соли пальмитиновой и стеариновой кислот готовились из спиртовых растворов соответствующих кислот.

Методика получения насыщенных растворов, отбора проб и измерения радиоактивности была описана в предыдущей статье [3].

Математическая обработка результатов измерения интенсивности образцов показала, что в подавляющем большинстве случаев относительная точность измерений, при вероятности верности 0,95 составляет 1—3%.

В табл. 1—3 показана растворимость исследованных солей органических кислот в спиртах и кетонах.

Таблица

Растворимость серебряных солей органических кислот в спиртах в молях на 1000 г при 25°

Кислоты	Растворители					
	вода	метиловый спирт	этиловый спирт	бутиловый спирт	изопропиловый спирт	бензиловый спирт
Уксусная	$6,88 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$
Масляная	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	—
Изоваляриновая	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$9,91 \cdot 10^{-3}$	$8,71 \cdot 10^{-4}$	$4,16 \cdot 10^{-4}$	$3,50 \cdot 10^{-4}$	—
Пеларгоновая	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	—
Фенилуксусная	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$8,07 \cdot 10^{-3}$	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	—	—
Фенилэтилуксусная	$3,67 \cdot 10^{-3}$	$8,15 \cdot 10^{-3}$	$4,04 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	—
Пальмитиновая	$5,86 \cdot 10^{-4}$	$4,64 \cdot 10^{-4}$	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$	—
Стеариновая	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$2,28 \cdot 10^{-4}$	$4,14 \cdot 10^{-4}$	$4,89 \cdot 10^{-4}$	—
Бензойная	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$9,65 \cdot 10^{-4}$	$5,54 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$
Салициловая	$4,88 \cdot 10^{-2}$	$6,54 \cdot 10^{-2}$	$5,15 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$
п-Оксибензойная	$9,43 \cdot 10^{-2}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$3,71 \cdot 10^{-4}$	—	—	—
п-Нитробензойная	$7,63 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$8,22 \cdot 10^{-5}$	—
п-Хлорбензойная	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$7,15 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	—
2,5-Динитрофенол	$4,07 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$9,60 \cdot 10^{-3}$	$2,27 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$9,44 \cdot 10^{-4}$

\* Растворимость 2,5-динитрофенолата в амиловом спирте.

Таблица

Растворимость цезиевых солей органических кислот в спиртах в молях на 1000 г при 25°

Кислота	Растворители				
	метиловый спирт	этиловый спирт	бутиловый спирт	изопропиловый спирт	бензиловый спирт
Метанитрофенолат	$1,46 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-3}$	$4,32 \cdot 10^{-4}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$	$6,01 \cdot 10^{-5}$
Ортонитрофенолат	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-5}$
Паранитрофенолат	$1,52 \cdot 10^{-2}$	$3,31 \cdot 10^{-3}$	$8,56 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-4}$
2-5-Динитрофенолат	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$3,81 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-4}$	$6,81 \cdot 10^{-5}$
2-4-Динитрофенолат	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$5,01 \cdot 10^{-5}$
Пикриновая кислота*	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-5}$	—

\* Растворимость цезийпикрата в воде  $7,22 \cdot 10^{-3}$  моль/100 г.

Таблица

Растворимость серебряных солей в кетонах в молях на 1000 г при 25°

Кислота	Растворители				
	ацетон $D=21,45$	метилэтилкетон $D=18,0$	метилпропилкетон $D=12$	метилбутилкетон $D=12,6$	метилэтилбутилкетон $D=12,6$
Соляная	$9,26 \cdot 10^{-8}$	$7,88 \cdot 10^{-8}$	$2,07 \cdot 10^{-8}$	—	—
Уксусная	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-5}$	—	$1,10 \cdot 10^{-5}$	—
Масляная	$6,76 \cdot 10^{-5}$	$6,51 \cdot 10^{-5}$	—	—	$4,18 \cdot 10^{-5}$
Пеларгоновая	$1,49 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1,05 \cdot 10^{-4}$
Стеариновая	$2,84 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	—	$9,51 \cdot 10^{-6}$	—
Бензойная	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$6,54 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
Салициловая	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-5}$	—	—	—

Полученные нами данные о растворимости хорошо совпадают с данными других авторов для воды и несколько отличаются от данных Кольта, Лангейма и Ларсена [4] для спиртов (табл. 4).

Таблица 4

Сравнительная таблица растворимости серебряных солей

Автор	Растворимость в молях на 1000 г растворителя		
	вода	метиловый спирт	этиловый спирт
Наши данные [10]	$C_6H_5COOAg$		
	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$9,65 \cdot 10^{-4}$
	$1,14 \cdot 10^{-2}$	—	—
[4]	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$7,23 \cdot 10^{-4}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$
	$C_6H_5ONHCOOAg$		
	$4,38 \cdot 10^{-3}$	$6,54 \cdot 10^{-4}$	$6,39 \cdot 10^{-4}$
Наши данные [4]	$4,42 \cdot 10^{-3}$	$5,69 \cdot 10^{-4}$	$3,10 \cdot 10^{-4}$
	$C_6H_5NO_2COOAg$		
	$7,63 \cdot 10^{-3}$	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$
Наши данные [4]	$8,94 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-4}$
	$CH_3COOAg$		
	$6,08 \cdot 10^{-2}$	—	—
Наши данные [11]	$6,7 \cdot 10^{-2}$	—	—

Такое расхождение в величинах растворимости для спиртов можно объяснить тем, что данные [4] получены из электропроводности, при этом удельная электропроводность находилась путем экстраполяции на левую ионную силу, а такая экстраполяция в неводных растворах является ненадежной.

Гидролиз серебряных солей в спиртах не вносил существенных погрешностей в величину растворимости даже в случае слабых кислот с константой диссоциации порядка  $10^{-5}$ .

Так, для водных растворов из уравнения

$$S = \sqrt{P_s} \left( 1 + \sqrt{\frac{K_i}{K_a K_{\text{кисл}}}} \right),$$

в котором  $S$  — растворимость,  $P_s$  — произведение растворимости,  $K$  — константы, принимая для гидроксида серебра константу диссоциации  $K_a = 10^{-4}$ , для кислоты  $K_{\text{кисл}} = 10^{-5}$ :

$$S = \sqrt{P_s} \left( 1 + \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-4} \cdot 10^{-5}}} \right) = \sqrt{P_s} (1 + \sqrt{10^{-5}}),$$

следует, что ошибка вследствие гидролиза для водных растворов меньше 1%.

Для неводных растворов снижение константы диссоциации кислоты константы диссоциации основания компенсируется снижением ионного произведения среды (для метилового спирта  $K_i = 3,2 \cdot 10^{-17}$ , для этилового спирта  $K_i = 5 \cdot 10^{-20}$ ).

Растворимость солей органических кислот уже значительна и концентрационные коэффициенты активности  $\gamma^*$ , особенно в неводных растворах, уже значительно отличаются от единицы. В связи с этим нами ис-

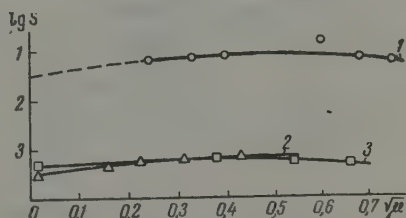


Рис. 1. Зависимость растворимости уксуснокислого серебра от ионной силы раствора: 1 — вода; 2 — метиловый спирт; 3 — этиловый спирт

следовалась зависимость растворимости уксуснокислого и парахлорзакислого серебра от ионной силы раствора (добавки  $\text{NaClO}_4$ ) и в спиртах.

На рис. 1 показана зависимость  $\lg S$  уксуснокислого серебра от ионной силы раствора. Экстраполяция кривой  $\lg S - f(\sqrt{\mu})$  на нулевую ионную силу показывает, что рассчитанные величины

$$\lg \gamma_0 = \lg \left( \frac{S_{\text{H}_2\text{O}}}{S_{\text{M}}} \right)_{\mu=0}$$

отличаются от величин, рассчитанных с учетом концентрационных коэффициентов активности

$$\lg \gamma_0 = \frac{m_S \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2\text{O}}}{m_S \gamma_{\text{M}}},$$

не больше чем на 0,1 единицы.

### Обсуждение результатов

Из рис. 2—4 следует, что  $\lg S$  серебряных и цезиевых солей органических кислот линейно зависит от  $1/D$  как в ряду спиртов, так и в ряду кетонов. Растворимость солей карбоновых кислот в ряду спиртов уменьшается с падением диэлектрической постоянной тем в меньшей степе-

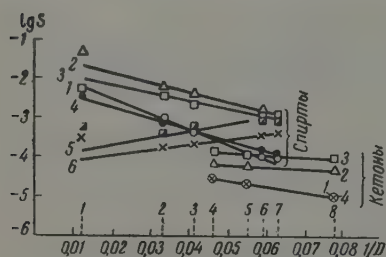


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\lg S$  от  $1/D$  серебряных солей карбоновых кислот в спиртах и кетонах: 1 — уксусной; 2 — масляной; 3 — пеларгоновой; 4 — фенилэтилуксусной; 5 — пальмитиновой; 6 — стеариновой.

Цифрами на абсциссе обозначены растворители: 1 — вода; 2 — метиловый спирт; 3 — этиловый спирт; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — бутиловый спирт; 7 — изоамиловый спирт; 8 — метилбутилкетон

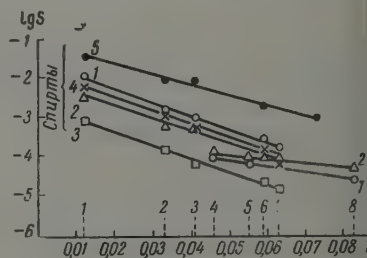


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\lg S$  от  $1/D$  серебряных солей ароматических карбоновых кислот в спиртах и кетонах: 1 — бензойная; 2 — салициловая; 3 — хлорбензойная; 4 — ортобензойная; 5 — 2,5-динитрофенол. Цифрами на абсциссе обозначены: 1 — вода; 2 — метиловый спирт; 3 — этиловый спирт; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — бутиловый спирт; 7 — изоамиловый спирт; 8 — дипропилкетон

чем больше радикал органической кислоты, а для солей пальмитиновой и стеариновой кислот растворимость увеличивается с уменьшением диэлектрической постоянной.

В кетонах линейная зависимость между  $\lg S$  и  $1/D$  характеризуется углом наклона прямой для одной и той же соли, значительно меньше, чем в ряду спиртов.

Это обстоятельство подтверждает высказанное нами предположение [3], что угол наклона прямой больше, чем меньше дипольный момент молекул растворителей.

Из данных о растворимости мы вычислили величины  $\lg \gamma_0$  солей (табл. 1).

Рассмотрение величин  $\lg \gamma_0$  ионов солей органических кислот показывает, что в одном и том же растворителе  $\lg \gamma_0$  ионов солей кислот б.



Таблица 5

Значения  $\lg \gamma_0$  ионов солей AgR и кислот HR (R—анион органической кислоты)

Кислоты	$\lg \gamma_0$ ионов AgR				$\lg \gamma_0$ ионов HR			
	метиловый спирт	этиловый спирт	бутиловый спирт	изоамиловый спирт	метиловый спирт	этиловый спирт	бутиловый спирт	изоамиловый спирт
линая	1,22	1,48	2,12	2,19	1,97	2,52	3,00	3,02
кусная	1,78	2,12	2,73	2,70	2,53	3,16	3,61	3,52
сляная	0,89	1,06	1,41	1,63	1,64	2,10	2,29	2,46
енилуксусная	1,63	1,75	2,35	2,13	2,38	2,79	3,23	2,96
енилэтилуксусная	0,65	0,96	1,30	1,48	1,40	2,00	2,18	2,31
овалерьяновая	1,01	1,07	1,39	1,46	1,76	2,11	2,27	2,29
елергоновая	0,14	0,34	0,60	0,73	0,89	1,38	1,48	1,56
альмитиновая	0,09	0,05	-0,27	-0,34	0,84	1,09	0,61	0,49
евриновая	0,24	0,14	-0,12	-0,19	0,99	1,18	0,76	0,64
нзойная	0,89	1,07	1,51	1,69	1,64	2,11	2,39	2,52
лциловая	0,82	0,93	1,59	1,61	1,57	1,97	2,39	2,44
Хлорбензойная	0,82	1,10	1,50	1,74	1,57	2,14	2,38	2,57
Нитробензойная	0,80	1,10	1,62	1,96	1,55	2,14	2,50	2,79
-5-Динитрофенол	0,60	0,62	1,25	1,59	1,35	1,71	2,13	2,42
икриновая (цезий-пикрат)	0,36	0,84	1,77	2,20	0,63	0,69	0,98	1,05

Растворимость AgCl в воде принята равной  $1,33 \cdot 10^{-5}$  моль/100 г.

и между собой только для кислот одной природы. Так, в метиловом спирте  $\lg \gamma_0$  ионов солей бензойной кислоты и ее замещенных лежат в пределах 8—0,9.

На рис. 5 показана зависимость  $\lg \gamma_0$  от  $1/D$  для солей карбоновых кислот алифатического ряда. Для этих  $\lg \gamma_0$  в качестве стандарта взят растворитель метиловый спирт, а не вода.

Из рис. 5 следует, что по мере увеличения радикала кислоты прямые для  $\lg \gamma_0$  имеют все меньший наклон и для солей высших жирных кислот изменяют свой знак от положительного к отрицательному.

На рис. 6 показана зависимость  $\lg S$  от  $1/D$  ряда органических кислот [5] и их солей

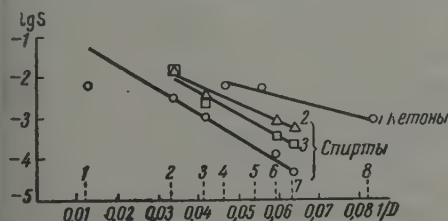


Рис. 4

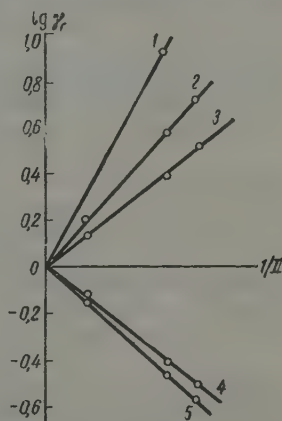


Рис. 5

рис. 4. Зависимость  $\lg S$  от  $1/D$  цезиевых солей: 1 — пикриновая кислота; 2 — нитрофенол; 3 — 2,5-динитрофенол. Цифрами на абсциссе обозначены: 1 — вода, 2 — метиловый спирт; 3 — этиловый спирт; 4 — ацетон; 5 — метилэтилкетон; 6 — бутиловый спирт; 7 — изоамиловый спирт; 8 — метилбутилкетон

рис. 5. Зависимость  $\lg \gamma_0$  от  $1/D$ , отнесенная к метилому спирту, как к стандарту: 1 —  $\text{CH}_3\text{COOAg}$ ; 2 —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOAg}$ ; 3 —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOAg}$ ; 4 —  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOAg}$ ; 5 —  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOAg}$

в ряду спиртов. Из рис. 6 следует, что  $\lg \gamma_0$  молекул кислот изменяется линейно от  $1/D$  растворителя в таком же порядке, как и растворимость солей. Это обстоятельство говорит о том, что изменение энергии переноса ионов зависит не только от взаимодействия ионов с диполями молекул растворителя, но и от взаимодействия неполярного радикала ионов с растворителем.

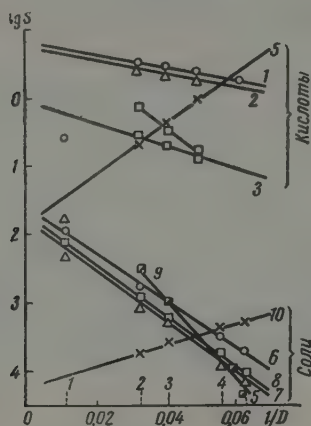


Рис. 6

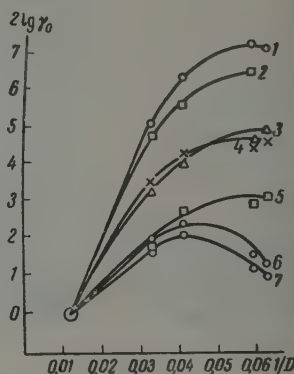


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость  $\lg S$  от  $1/D$  органических кислот и их серебряных солей: 1 — бензойная; 2 — салициловая; 3 — нитробензойная; 4 — пикриновая; 5 — пальмитиновая; 6 — серебро бензойнокислосое; 7 — серебро салициловокислосое; 8 — серебро *n*-нитробензойнокислосое; 9 — цезий пикрилат; 10 — серебро пальмитиновокислосое

Рис. 7. Зависимость  $\lg \gamma_0$  ионов кислот от  $1/D$ : 1 — уксусная; 2 — фенолуксусная; 3 — масляная; 4 — изовалерьяновая; 5 — пеларгоновая; 6 — стеариновая; 7 — пальмитиновая

Из вышеуказанного следует, что в уравнении для  $\lg \gamma_0$  необходимо учесть энергию взаимодействия неполярного радикала с растворителем:

$$\lg \gamma_0 = \frac{1}{2} \sum \frac{Z^2 e^2 N}{4,6 RT r_i^2} \left( \frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \\ + \frac{1}{2} \sum n \frac{ZeN}{2,3 RT r_i^2} \left( \frac{1}{D_{H_2O}} - \frac{1}{D_M} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Delta A_{\text{неп}}}{2,3 RT}$$

и соответственно для растворимости

$$\lg S = \text{const} - \left( \frac{\beta - \beta' \mu}{D} \right) + \frac{A_{\text{неп}}}{2,3 RT}.$$

Влияние  $A_{\text{неп}}$  на растворимость ионов и молекул приводит к тому, зависимость растворимости от диэлектрической постоянной может принимать самый сложный характер.

Изменение величины  $\lg \gamma_0$  с увеличением неполярного радикала органической кислоты подобно явлению «эффекта утяжеления» [6], состоящего в том, что утяжеление группы R приводит к изменению кристаллической решетки, что в свою очередь приводит к систематическому изменению растворимости.

Высказанные нами соображения можно согласовать со взглядами В. Семенченко [7] и М. И. Шахпаронова [8], объясняющих сложный ха

зависимости растворимости от диэлектрической постоянной соотношением в обобщенных моментах растворенного вещества и растворителя, как для электролита величина обобщенного момента зависит от величин катионов и анионов.

Пользуясь правилом аддитивности величин  $\lg \gamma_0$  [9],

$$\lg \gamma_{0 \text{ ионов HR}} = \lg \gamma_{0 \text{ ионов HX}} + \lg \gamma_{0 \text{ ионов MeR}} - \lg \gamma_{0 \text{ ионов MeX}}$$

на основании полученных данных о величинах  $\lg \gamma_{0 \text{ ионов}}$  солей органических кислот,  $\lg \gamma_{0 \text{ AgCl}}$  и  $\lg \gamma_{0 \text{ HCl}}$ , полученных из измерения э. д. с., мы считали величины  $\lg \gamma_{0 \text{ ионов}}$  соответствующих кислот. В табл. 5 приведены их значения.

В работе [2] было показано, что линейная зависимость  $\lg \gamma_0$  от  $1/D$  растворителей для HCl нарушается вследствие того, что образование ионов происходит за счет неполярных сил. Величина изменения этого взаимодействия зависит от константы обмена протона между водой и водным растворителем  $K_r$  и соотношением в активностях растворителей.

На рис. 7 показана зависимость  $\lg \gamma_0$  ионов органических кислот от  $D$  растворителей. Из рис. 7 следует, что отклонение от линейной зависимости тем больше, чем больше радикал кислоты, а для высших жирных кислот кривая приходит через максимум.

Это обстоятельство свидетельствует о том, что в уравнение для  $\lg \gamma_0$  ионов кислот необходимо ввести член, учитывающий взаимодействие неполярного радикала кислоты с растворителем

$$\lg \gamma_{0 \text{ ионов}}^{\text{HR}} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^*}{a_{\text{M}}^*} + \frac{1}{2} \sum \frac{Z^2 e^2 N}{4,6 RT r_i} \left( \frac{1}{D_{\text{M}}} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + \\ + \frac{1}{2} \sum n_i \frac{ZeN}{2,3 RT r_i^2} \left( \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}} - \frac{1}{D_{\text{M}}} \right) + \frac{\Delta S A_{\text{неп}}}{2,3 RT}.$$

### Выводы

1. При помощи радиоактивных изотопов  $\text{Ag}^{110}$  и  $\text{Cs}^{134}$  определена растворимость серебряных солей уксусной, масляной, фенилуксусной, фенилуксусной, изовалерьяновой, пеларгоновой, пальмитиновой, стеариновой, бензойной, салициловой, *n*-нитробензойной, *n*-хлорбензойной, 5-динитрофенола в метиловом, этиловом, бутиловом и изоамиловом спиртах и уксусной, масляной, пеларгоновой, стеариновой, бензойной и салициловой, в кетонах — ацетон, метилэтилкетон и других, а также неорганических солей пикриновой кислоты, нитрофенолов и динитрофенолов в ряду спиртов и в ряду кетонов.

2. Из данных о растворимости вычислены величины  $\lg \gamma_0$  ряда солей органических кислот в спиртах и кетонах. Показано, что по мере увеличения радикала органической кислоты зависимость  $\lg S$  от  $1/D$  имеет тем меньший наклон, чем больше радикал кислоты.

Изменение угла наклона прямых  $\lg S$  от  $1/D$  и увеличение растворимости солей высших жирных кислот с уменьшением диэлектрической постоянной вызывается взаимодействием неполярного радикала аниона кислоты с растворителем.

3. Из данных  $\lg \gamma_0$  ионов солей вычислены величины  $\lg \gamma_0$  ионов органических кислот.

Показано, что линейная зависимость  $\lg \gamma_0$  ионов органических кислот от  $\lg \gamma_0$  растворителей нарушается в тем большей степени, чем больше радикал кислоты. Это отклонение от линейной зависимости связано не только с особенностями взаимодействия протонов с растворителем, но и с различиями взаимодействия неполярных радикалов ионов с растворителями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Е. Ф. Иванова, Ж. физ. химии, **29**, 1422, 1955.
2. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Ж. физ. химии, **31**, 26, 1957.
3. Н. А. Измайлов, В. С. Черный, Ж. физ. химии, **33**, 127, 1959.
4. I. Kolthoff, J. Lindgene and Larssen, J. Amer. Chem. Soc., **2512**, 1938.
5. В. Ф. Тимофеев, Исследование над растворимостью веществ в органических растворителях, Харьков, 1894.
6. К. Б. Яцимирский, Ж. аналит. химии, **8**, 314, 1953.
7. В. К. Семенченко, Вестн. МГУ, № 5, 49, 1947.
8. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТТ Москва, 1956.
9. Н. А. Измайлов, В. Н. Измайлова, Ж. физ. химии, **29**, 1050, 1955.
10. A. F. Holleman, Z. phys. Chem., **12**, 129, 1893.
11. H. Goldschmidt, Z. phys. Chem., **25**, 91, 1898.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTE IN NON-AQUEOUS SOLUTION

## VIII. SOLUBILITY AND FREE ENERGY OF TRANSFER OF IONS IN NON-AQUEOUS SOLVENT

*N. A. Izmailov and V. S. Chernyi (Kharkov)*

## Summary

The solubility of the silver salts of acetic, butyric, phenylacetic, phenylethylacetic, isovaleric, pelargonic, palmitic, stearic, benzoic, salicylic, *p*-nitrobenzoic, *p*-chlorobenzoic acids and 2,5-dinitrophenol in methyl, ethyl, butyl, isoamyl alcohols and butyric, pelargonic, stearic, benzoic and salicylic acids in ketones, viz. acetone, methyl ethyl ketone, etc., as well as of the cesium salts of picric acid, of nitrophenol and of dinitrophenols in a number of alcohols and ketones have been determined with the aid of the radioactive isotopes  $\text{Ag}^{110}$  and  $\text{Cs}^{134}$ .

On the basis of the data obtained the values for  $\lg \gamma_0$  of a number of salts of organic acids in alcohols and ketones have been calculated. It has been shown that with increase in size of the organic acid radical the slope of the relation  $\lg S - 1/D$  diminishes. The change in the slope of the linear functions  $\lg S - 1/D$  and the increase in solubility of the salts of the higher fatty acids with decrease in the dielectric constant are due to interaction between the non-polar radical of the acid anion with the solvent.

From the data on  $\lg \gamma_0$  of the ions of the salts the values have been calculated for  $\lg \gamma_0$  of the ions of the organic acids. It has been shown that the linear dependence of the latter upon  $1/D$  is violated the more the greater the radical of the acid. This deviation from the linear is due not only to the specificities of the proton-solvent interaction but also to the difference in interaction between the non-polar radicals of the ions with the solvents.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ НЕУСТАНОВИВШЕГОСЯ СЕДИМЕНТАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО С КОМПЛЕКСНЫМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМ КАТАЛИЗАТОРОМ

С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель  
и Ю. Я. Гольдфарб

Как указывалось в предыдущей статье [1], данные о механизме полимеризации изобутилена в присутствии комплексного металлоорганического катализатора  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  можно получить из рассмотрения молекулярно-весовых распределений образцов полиизобутилена, полученных при различных условиях полимеризации. С этой целью были проведены молекулярно-весовые распределения образцов путем использования найденных значений средневесового  $M_w$  и  $Z$ -среднего  $M_z$  молекулярных весов и некоторой функции (модельной функции), вид которой выбирался, исходя из литературных данных и общих соображений. Использовалась функция Крэмера-Лансинга, см. [2]). Правильность выбора модельной функции была подтверждена специальной серией опытов, включающей измерения молекулярных весов образцов через гидродинамические параметры: коэффициенты седиментации  $S$  и диффузии  $D$  и характеристическую вязкость  $[\eta]$ .

Гидродинамические характеристики. Измерения производились с теми же пятью образцами полиизобутилена, что и в первой статье [1].

Указанные выше характеристики ( $S$ ,  $D$  и  $[\eta]$ ) были определены для всех пяти упомянутых выше образцов полиизобутилена с использованием хорошего растворителя  $n$ -гептана. Методы определения  $S$  и  $D$  с приведением к стандартной температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлению 1 атм подробно описаны в другом месте [3].

В табл. 1 приведены значения гидродинамических характеристик пяти образцов полиизобутилена.

Таблица 1

образец	$S_2 \cdot 10^5$	$D_{2m}^* \cdot 10^7$	$D_A \cdot 10^7$	$D_{2m}/D_A$	$[\eta]$ , дл/г
66	4,10	$13,4 \pm 5\%$	$10,41 \pm 0,19$	1,29	0,346
65	3,78				0,163
106	3,37	$22,4 \pm 5\%$	$18,52 \pm 0,09$	1,23	0,133
102	3,12				0,091
101	2,07	$31,0 \pm 5\%$	$26,36 \pm 0,74$	1,19	0,0245

\* Индекс 20 обозначает, что значение  $S$  приведено к стандартной температуре. Прочие параметры измерялись непосредственно при  $20 \pm 0,01^\circ$ .

Погрешность определения  $D$  указана. Погрешность определения  $S$  не превышает 2%. Обычно значения  $S$  и  $D$  экстраполируются к бесконечному



разбавлению. В данном случае, однако, для самого тяжелого образца (с  $S_{20} = 4,10$ ) в пределах концентрации до 5 мг/мл никаких концентрационных эффектов обнаружено не было, и все прочие измерения проводились при стандартной концентрации 2,5 мг/мл.

Коэффициенты диффузии рассчитывались методом моментов и методом максимальной ординаты и площади. Первый из этих методов дает средневесовой коэффициент диффузии  $D_{2m}$ , а второй — так называемый  $A$ -средний,  $D_A$ , который в случае сильно выраженной полидисперсности должен быть меньше, чем  $D_{2m}$ .

Из таблицы видно, что три образца, для которых определены, обладают значительной полидисперсностью. Для оценки характера этой полидисперсности (чтобы сделать для дальнейших расчетов выбор между  $D_{2m}$  и  $D_A$ ) мы поступили следующим образом.

Молекулярные веса были рассчитаны по формуле Сведберга

$$M = \frac{S}{D} \frac{RT}{1 - v\rho},$$

где  $v$  — парциальный удельный объем полиизобутилена,  $\rho$  — плотность растворителя.

В данной системе при 20°C

$$v = 1,12 \quad \text{и} \quad \frac{RT}{1 - v\rho} = 1,0382 \cdot 10^{11},$$

Кроме этого молекулярные веса рассчитывались по формулам гидродинамической теории Флори—Манделькерна [4]:

$$2,6 \cdot 10^6 = (\eta_0 N / RT) D ([\eta] M)^{1/2};$$

$$2,6 \cdot 10^6 = (\eta_0 N / 1 - v\rho) (S [\eta]^{1/2} / M^{1/2}),$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $N$  — число Авогадро. Для данной системы эти формулы могут быть переписаны в форме:

$$D ([\eta] M)^{1/2} = 2,56 \cdot 10^{-5};$$

$$S ([\eta] / M^2)^{1/2} = 2,47 \cdot 10^{-16}.$$

Значения рассчитанных таким образом молекулярных весов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Образец	$M^*_{SD_{2m}}$	$M_{SD_A}$	$M_S [\eta]$	$M_{[\eta] D_{2m}}$	$M_{[\eta] D_A}$
66	37000	479000	40000	20100	43300
65	21600**		24400		
106	14100	18600	18500	20711	38500
102	14500**		13500		
101	6900	8200	3816	32900	38450

\* Индексы указывают, по каким характеристикам производился расчет.

\*\* Интерполировано по рис. 1.

Из таблицы видно, что наилучшим образом коррелируют молекулярные веса  $M_{SD_{2m}}$  и  $M_{S[\eta]}$ , что обычно наблюдается для полидисперсных веществ [5]. Дополнительный отбор может быть произведен следующим образом: на  $\lg\text{—}\lg$  графике откладывается зависимость  $S$ ,  $D$  и  $[\eta]$  от

ответствующим образом рассчитанных  $M$ . Как известно, для полимеромологов удовлетворяются соотношения:

$$S = K_S M^{1-a}; D = K_D M^{-a}; [\eta] = K_M M^b \text{ при } b \geq a, \quad (6)$$

где  $a$  и  $b$  — параметры, зависящие от конфигурации макромолекул (см. ниже). Были построены соответствующие графики, которые, как видно из формул (6), должны быть линейными.

Отбор показал, что наилучшим образом укладываются на прямые линии точки для  $S$ ,  $D$  и  $[\eta]$  в функции от  $M_{SD_{2m}}$  и  $M_{S[\eta]}$ . Анализ графика показывает, что

$$S = 2,57 \cdot 10^{-2} M_{SD_{2m}}^{1/2} \text{ (ед. Сведберга);}$$

$$D = 2,63 \cdot 10^{-4} M_{SD_{2m}}^{-1/2} \text{ (см}^2 \text{ / сек.);}$$

$$[\eta] = 7 \cdot 10^{-6} M_{S[\eta]} \text{ (рис. 1 и 4),}$$

т. е.  $a = 0,5$  и  $b = 1$ , иными словами, для зависимости характеристической вязкости от  $M_{S[\eta]}$  получается простая формула Штаудингера.

Характерный для табл. 2 разброс значений  $M$  различным образом вычисленных молекулярных весов связан, разумеется, с полидисперсностью образцов. Тем, что величины  $S$ ,  $D$  и  $[\eta]$  сами по себе связаны с различными средними молекулярными весами [5].

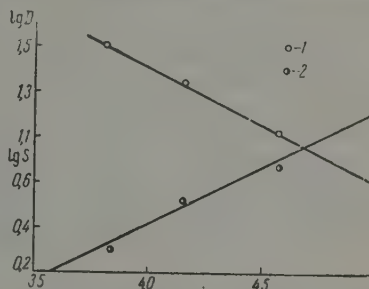


Рис. 1. 1 —  $\lg D$ , 2 —  $\lg S$ , абсцисса —  $\lg M$

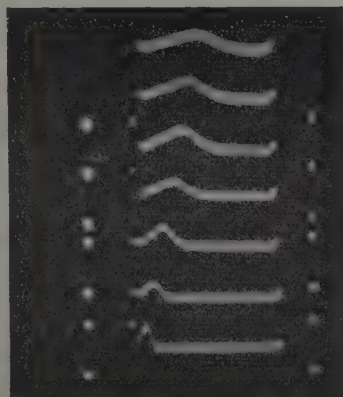


Рис. 2. Фотозапись седиментации полиизобутилена 66. Начальная концентрация 5 мг/мл. Растворитель *n*-гептан. Скорость — 50000 об./мин. Наблюдение за седиментацией велось методом Фильшота — Свенссона. Счет снимков снизу вверх. Промежутки между снимками 15 мин. Седиментация происходит слева направо. Расстояние левого индекса от оси вращения 55,16 мм. Фотоувеличение в горизонтальном направлении 1,7368

Все седиментационные диаграммы [для примера приводится фотография опыта с образцом 66 (рис. 2)] были унимодальны, а шлейф седиментирующей границы (т. е. участок седиментационной диаграммы, соответствующий низкомолекулярным компонентам) быстро наплывал за счет диффузии на мениск или даже не отрывался от него с самого начала опыта, и обусловливалась невозможность расчета полидисперсности обычным методом [6].

То обстоятельство, что отбор привел нас к  $M_{SD_{2m}}$  и  $M_{S[\eta]}$ , указывает, что разброс обусловлен общей полидисперсностью [5, 6] т. е. не вызван наличием дискретных низко- или высокомолекулярных примесей. На то же указывает вид седиментационных диаграмм.

## Обсуждение результатов

В табл. 3 приведены значения  $M_w$  и  $M_z$  (взятые из статьи [1]) а также — для сопоставления —  $M_{SD_{2m}}$  и  $M_{S[\eta]}$ . Соотношения  $M_z : M_w$  в четырех случаях из пяти больше 1,5, что исключает возможность экспоненциального распределения вида  $q_w(M) = \text{const} \cdot M^\gamma e^{-\alpha M}$  с  $\gamma > 0$  [напомним, что, согласно определению  $q_w(M) dM$  — весовая доля молекул, заключенных в интервале от  $M$  до  $M + dM$ ;  $\int_0^\infty q_w(M) dM = 1$ ].

Таблица 3

Образец	$M_z$	$M_w$	$M_n$	$M_0$	$M_{SD_{2m}}$	$M_{S[\eta]}$	$M_z/M_w$	$\beta$	$q_w(M) \times 10^5$
66	60600	36600	22000	16500	37100	40000	1,66	1,02	2,5
65	42900	38400	26000	21800	21600	24400	1,28	0,71	3,0
106	47300	27200	15000	11600	14100	18500	1,74	1,06	3,5
102	49100	28100	16000	12100	14500	13500	1,74	1,06	3,3
101	38900	23500	14100	10650	6900	3800	1,66	1,02	3,9

Поскольку есть основания полагать, что полимеры, полученные на катализаторах Циглера, характеризуются очень широкими распределениями типа логарифмического нормального [2, 6] (Веслау [7] для цикле

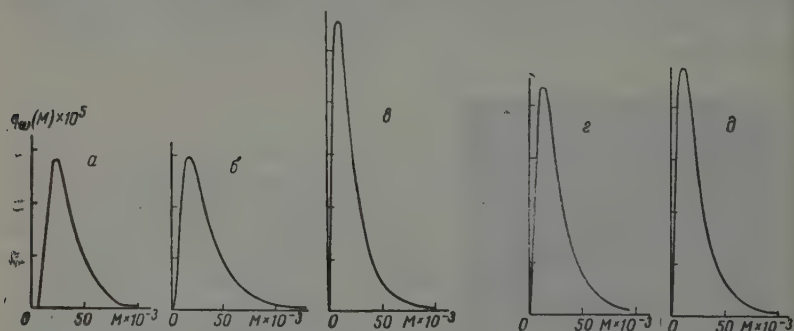


Рис. 3 Индексы соответствуют номерам образцов: а — 66, б — 65, в — 101, г — 102, д — 106. Величины максимальных ординат указаны в последнем столбце табл. 3.

ровского полиэтилена предлагает эмпирическое распределение, отличающееся от упомянутого малосущественным предэкспоненциальным множителем  $M^{-1}$ ), имеет смысл исследованные образцы охарактеризовать функцией Крэмера—Лансинга (см. [2]):

$$q_w(M) = \frac{1}{M_n \beta \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left[ \frac{\ln(M/M_0)}{\beta} \right]^2 \right\}, \quad (8)$$

где  $M_n$  — среднечисленный молекулярный вес;  $M_0$  — модальный вес, соответствующий максимуму весового распределения;  $\beta$  — параметр неоднородности, на возможном кинетическом смысле которого мы остановимся ниже;  $\beta$  находится по отношению  $M_z : M_w$ ;  $M_n$  находится по этому же отношению, поскольку для распределения (8) характерно  $M_z : M_w = M_w : M_n$ . Значения  $\beta$ ,  $M_n$  и  $M_0$  также внесены в табл. 3. На рис 3 приведены для наглядности модельные кривые распределения с подстановкой экспериментальных  $\beta$ .

Разумеется, прямая проверка этих кривых затруднительна, если она вообще возможна. Все же можно указать один довольно надежный критерий для оценки степени их достоверности. Дело в том, что молекулярный вес  $M_{SD}$  или близкий ему  $M_{S[1]}$ , определяемые по смещению максимума седиментационной диаграммы, в этой области молекулярных весов должны быть примерно равны  $M_0$ . Из таблицы видно, что в этом деле в четырех случаях из пяти  $M_0 \approx M_{SD}$ , причем абсолютная разность  $M_0 - M_{SD}$  невелика. Исключение представляет лишь образец 66, в котором реальный максимум (т. е.  $M_{SD}$ ) практически совпадает с  $M_w$ . Это значит, что  $q_w(M)$  для данного образца существенно отличается от логарифмического нормального. (Других выводов, касающихся этого конкретного образца, на основании имеющегося экспериментального материала мы пока не можем сделать.) Что касается остальных образцов, то для них выбор распределения Крэмера — Лансинга оказывается оправданным. Здесь следует подчеркнуть, что изложенные сообщения о критерии достоверности касаются лишь выбора модельной функции распределения, а не самих значений  $M_w$  и  $M_z$ . Сам по себе предложенный метод расчета  $M_w$  и  $M_z$  [1] является таким же «самоконтролируемым», как и метод прямого анализа функций распределения по ширине седиментационных диаграмм [3,6].

Если ограничиться в качестве характеристики полидисперсности значениями  $M_w$  и  $M_z$  и их отношением, то данные табл. 3 можно считать значительными и не нуждающимися в дополнительной проверке.

Таким образом, строго говоря, мы не доказали прямым путем, что для образцов 65, 106, 102 и 101 функция распределения  $q_w(M)$  описывается формулой (8), однако подобная гипотеза является достаточно вероятной для того, чтобы мы могли, с этой оговоркой, перейти к заключительным выводам.

### Выводы

1. Хотя целью настоящей работы являлась главным образом оценка молекулярных весов и полидисперсности некоторых образцов полиизобутилена, синтезированного в присутствии комплексного металлограничного катализатора, представляется желательным указать, как данные в принципе могут быть использованы для анализа кинетики полимеризации. Кинетический анализ функций распределения экспоненциального типа, характерных для радикальной полимеризации, был подробно изложен в литературе [8]. В случае логарифмического нормального распределения (8) анализ, очевидно, может быть проведен, следуя линиям, намеченным в работе Мусса [9] или обзоре [12]. Прежде всего следует создать себе некоторое общее представление о механизме полимеризации. Очевидно, независимо от того, является ли полимеризация стереоспецифической, или нет, рост макромолекул на катализаторах циглер — наттовского типа может быть представлен при помощи модели «растущего дерева». Цепочка присоединена своим «живым» (т. е. растущим) концом к какому-то участку поверхности твердого катализатора, так что последнее ее звено находится на этом участке. Сорбция новой мономерной молекулы из окружающего раствора сопровождается ее присоединением к предшествующей молекуле (крайнему звену цепи) с последующим занятием ее места. Это, в грубых чертах, и есть акт роста цепи.

Степень полимеризации данной цепи, как и для любого полимеризационного механизма, определится, во-первых, длительностью процесса роста, т. е. временем жизни «живой» макромолекулы  $\tau$ , а во-вторых — скоростью роста, т. е. числом актов роста в секунду. В случае радикальной полимеризации  $\tau \sim 1/k_z$ , где  $k_z$  — константа скорости обрыва цепи, и средняя (среднечисленная) степень полимеризации  $P_n$  определяется отно-



шением  $k_2/k_3$ , где  $k_2$  — константа скорости роста цепи. В нашем случае мы также можем считать, что  $P_n = f(\tau, v)$ , где  $v$  — скорость роста, но в функции  $f(\tau, v)$  будет уже гораздо сложнее, так как параметры  $\tau$  и  $v$  теперь определяются свойствами тройной системы мономер—катализатор—растворитель. Функция Крамера—Лансинга содержит два параметра: наиболее вероятный вес  $M_0$  (или его аналог  $M_v$  — в численном распределении) и параметр неоднородности  $\beta$ . Все средние веса выражаются формулами вида  $\bar{M}_q = M_0 \exp(a\beta^2)$ , где  $a$  — простой численный коэффициент, определяемый порядком  $q$ -среднего веса [16], [2], стр. 351). Если бы продолжительность жизни молекул была одинаковой, то  $M_0$  зависел бы только от  $v$  и задаваемой извне длительности процесса.

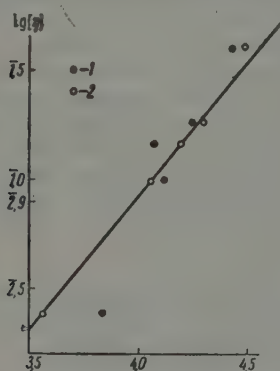


Рис. 4. 1 —  $M_{SD}$ , 2 —  $M_{S[\eta]}$ .  
Абсцисса  $\lg M$

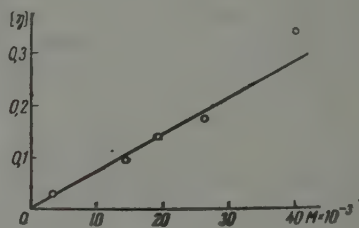


Рис. 5

таким образом  $M_0$  служит непосредственной характеристикой действия катализатора в данных конкретных условиях (мономер и растворитель). Но на самом деле, хотя молекулярный вес и зависит от длительности процесса (см. ниже п. 4), в силу невыясненных пока обстоятельств время жизни растущих макромолекул, т. е. время их пребывания в контакте с катализатором различно;  $\beta$  и является мерой этого разброса. Чем меньше разброс, т. е. чем меньше  $\beta$ , тем меньше полидисперсность. Монодисперсному веществу соответствует  $\beta = 0$ .

Таким образом во всех пяти исследованных случаях мы имеем достаточно высокой полидисперсностью.

2. Представляется сомнительным, чтобы существенную роль в рассматриваемом процессе играли свободные радикалы, так как в этом случае распределение имело бы вид [8]

$$q_w(M) = B M (k + M) e^{-aM}.$$

3. В случае образца 66 наблюдается явная аномалия как в отношении функции распределения, так и в отношении графика (рис. 4 и 5)  $[\eta] - M_{S[\eta]}$ , где соответствующая точка явным образом не укладывается на прямую отбора точек для установления зависимости  $[\eta]$  от  $M$ . Очевидно, в этом случае на гипотетический процесс роста цепей, намеченный в п. 1, накладывается другой процесс — возможно, радикального характера — передачи цепи на полимер. Наложение двух таких процессов могло бы повести к появлению длинноцепных ветвлений (как в полиэтилене «высокого давления» [10, 11]) и аномальному распределению с сильно различающимися  $M_z$  и  $M_w$ , но близкими  $M_0$  и  $M_w$ .

4. Исследование зависимости  $[\eta]$  от времени полимеризации показывает, что при прочих равных условиях  $M$  возрастает со временем полимеризации. Этот результат также абсолютно нетипичен для радикального



полимеризации, при которой функция распределения не зависит от времени.

5. С еще большей осторожностью следует говорить о структуре исследованных полиизобутиленов. Полидисперсность смазывает интерпретацию параметров  $a$  и  $b$  в формулах (6). Малое значение  $a$  (0,5) позволяло бы говорить о разветвленной структуре (за счет тех же боковых цепных ветвлений), если бы не большие значения  $b$  ( $\approx 1$ ), характерные для проницаемых линейных цепей [6]. Очевидно, этот вопрос следует оставить открытым по крайней мере до проведения измерений  $M$  и  $[\eta]$  и  $D$  на фракционированных образцах. Только в этом случае удастся яснить, отличаются ли гидродинамические характеристики данного полиизобутилена от характеристик обычных полиизобутиленов.

6. Очевидно, для приближенной оценки молекулярных весов полиизобутиленов, полученных с комплексным металлоорганическим катализатором, можно пользоваться формулой (пригодной только для гептана)

$$[\eta] = KM_{S[\eta]}, K = 7 \cdot 10^{-5}, \quad (10)$$

получающейся из графика рис. 5. Мы подчеркиваем сугубо эмпирический характер этой формулы. Стоящий в ней вес не является средневязкостным (который должен был бы в данном случае совпадать с  $M_w$ ), а скорее близок к наиболее вероятному  $M_0$ .

Опыт анализа полидисперсности полиизобутиленов, произведенный настоящей работой, указывает на возможный путь исследования механизма полимеризации на циглеровских катализаторах, основанный на соответствующей интерпретации параметров функций распределения (р. также [9]). Кроме того, рассмотренный метод анализа представляет, очевидно, самостоятельный интерес, позволяя в течение короткого времени производить количественную оценку полидисперсности любых растворимых полимеров.

Академия наук СССР  
Институт высокомолекулярных  
соединений  
Институт нефтехимического синтеза

Поступила  
21.IV.1958

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Ю. Я. Гольдфарб, Л. М. Пырков, Ж. физ. химии, 33, 2778, 1959.
2. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, Clarendon Press, 1940.
3. С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 24, 2169, 1954.
4. L. Mandelkern, P. J. Flory, J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
5. Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 20, 67, 1958.
6. С. Я. Френкель, Успехи физ. наук, 53, 161, 1954.
7. H. Weßlau, Makromolek. Chem., 20, 111, 1956.
8. С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 25, 2163, 1955.
9. C. Mussa, J. Polymer Sci., 26, 66, 1957.
10. J. K. Beasley, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6123, 1953.
11. L. Nicolas, Makromolek. Chem., 24, 173, 1957.
12. С. Я. Френкель. Сб. «Успехи химии и технологии полимеров», 3, Госхимиздат, 1960.

#### INVESTIGATION OF POLYMER POLYDISPERSITY BY THE METHOD OF UNESTABLISHED SEDIMENTATION EQUILIBRIUM. II

S. Ya. Frenkel', A. V. Topchier, B. A. Krentsel' and Yu. Ya. Gol'dfarb  
(Leningrad Moscow)

#### Summary

The data of the first communication are supplemented by measurements of the hydrodynamic parameters, namely, the sedimentation and diffusion coefficients and intrinsic viscosity. For unfractionated polyisobutylene specimens in *n*-heptane at 20° C the following relations hold:  $S = 2.57 \times 10^{-2} M_{SD_{2m}}^{1/2}$  (Svedberg units),  $D = 2.63 \times 10^{-4} M_{SD_{2m}}^{-1/2} \text{ cm}^2/$

sec,  $[\eta] = 7 \times 10^{-6} M_{S[\eta]}$ . Bearing in mind the considerable polydispersity of the polyisobutylenes in question no theoretical significance should be imparted to the formula  $[\eta]$ ; in particular it does not mean that the macromolecules have the configurations of free-drained coils. (The mean molecular weight  $M_{S[\eta]}$  differs greatly from the viscometric mean and the equality of the exponent  $\alpha$  to 1 in the formula  $[\eta] = KM^\alpha$  may be due to just this fact. Furthermore all  $M_0$  (tab. 3) fall in the region of relatively small molecular weights where the coils perhaps have not yet attained their final configuration). A simple criterion has been proposed for correlating the data of hydrodynamic measurements with direct measurements of  $M_z$  and  $M_w$ . With the aid of this criterion the inference has been made, that the logarithmic normal is the most probable distribution of the polyisobutylenes. The similarity of this distribution with the Wesslaw distribution for a number of low pressure polyethylenes allows us to make some tentative conclusions as to the mechanism of isobutylene polymerization on Ziegler—Natta Catalysts. All other conditions being equal,  $M$  increases with the duration of the polymerization reaction. Such a result is typical of a stepwise reaction where the chain termination is at least limited. It is therefore highly probable that free radicals play any significant part in this process.

---

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ И СУЛЬФОНОВ

И. П. Шорыгин, М. А. Гейдерих и Т. И. Амбруш

В статье [1] было рассмотрено влияние заместителей X на свойства молекул пара-производных нитробензола, в частности, влияние на частоту нитрогруппы, дипольные моменты и спектры поглощения.

Влияние заместителей X на свойства соединений



имеет много общего с влиянием на свойства нитросоединений, хотя в большинстве случаев выражено слабее.

Суждение о состоянии связей N—O по спектрам комбинационного рассеяния иногда встречает трудности из-за наличия нескольких линий в области частот нитрогруппы. Связано ли последнее со случайной близостью других линий или с расщеплением линии нитрогруппы, в большинстве случаев не установлено. Поэтому в интерпретации спектров нитросоединений иногда остается некоторый элемент неопределенности. Нельзя также вполне исключить возможность влияния на частоту NO<sub>2</sub> больших изменений валентных углов, появления неравноценности связей и возмущений, связанных с близостью других частот.

В области частот CN ароматические соединения не имеют других линий: расщепления частоты CN не наблюдалось. Нитрильная группа, в отличие от нитрогруппы, очень мало подвержена влиянию стерических факторов.

Наличие данных об одностинных нитросоединениях, нитрилах и кетонах позволяет сделать более достоверные и более общие заключения о влиянии различных заместителей не только на частоты, но и на другие свойства ароматических соединений.


Ниже мы сравним результаты исследования нитрилов с данными для других типов соединений и, в том числе, для сульфонов. Последние представляют особенный интерес, обладая некоторыми необычными свойствами: отрицательная экзальтация молекулярной рефракции, повышенная частота SO<sub>2</sub> при наличии сопряжения группы SO<sub>2</sub> с кратными связями (др.).

В таблице 1 приведены\*:

1) Частоты валентного колебания группы —C≡N в спектрах комбинационного рассеяния (раман-спектрах) пара-производных бензонитрила.

\* Метильная группа в таблицах и в тексте обозначена буквой R. Данные, обозначенные в табл. 1 буквой «л», получены нами усреднением известных литературных данных. Растворители, применявшиеся при измерениях, обозначены в таблицах следующим образом: гептан — Гг, бензол — Б, ацетонитрил — Ацн, диоксан — Д, ацетон — Ад. Подробности об условиях измерений дипольных моментов и спектров см. в статье [1].

Таблица

<div>Группа X в</div> <div>X--CN</div>	Спектры комб. рассеяния		Инфр.	УФ спектры	Дипольные моменты		
	частота CN в см <sup>-1</sup>		I <sub>CN</sub>	<sup>4</sup> CN <sup>по</sup> [2—3]	λ <sub>1</sub>	Б	Д
	Р-ли: Гп	Б	Апп	σCl <sub>4</sub>	Гп		
H <sub>2</sub>	2233	2230	330	1	2230 (12,5) <sup>л</sup>	3,97 <sup>л</sup>	—
NO <sub>2</sub>	—	2238 <sup>л</sup>	—	0,3	2520(12) <sup>л</sup>	—	—
R	2231	2228	—	2	2310 (15)	4,35 <sup>л</sup>	—
F	—	2227 <sup>л</sup>	—	1,5	2240 (12) <sup>л</sup>	—	—
Cl	—	2232 <sup>л</sup>	—	1	2330 (16)	2,50 <sup>л</sup>	—
J	—	2232	—	—	2540 (20,5)	2,81 <sup>л</sup>	—
OH	—	2229	600	3	2380 (19)	4,97	—
OR	2230	2226	700	3	2430 (19)	4,82	5,0 <sup>л</sup>
NH <sub>2</sub>	—	2219	900	4	2610 (22)	5,92	6,4 <sup>л</sup>
NR <sub>2</sub>	2222	2215	2300	—	2800 (27)	6,60	6,5 <sup>л</sup>
α-Нафтонитрил	2226	—	450	2	—	4,16	—
β-Нафтонитрил	2232	—	900	3	—	4,36	—
Ацетонитрил	2256	2253	37	0,4	—	3,45 <sup>л</sup>	—

X — C6H4 — CN \*, по измерениям в гептановых и бензольных растворах в концентрациях 1—5%.

2) Коэффициенты интегральной интенсивности линии CN в спектре комбинационного рассеяния,  $I_{CN}$ , по измерениям растворов в ацетоне

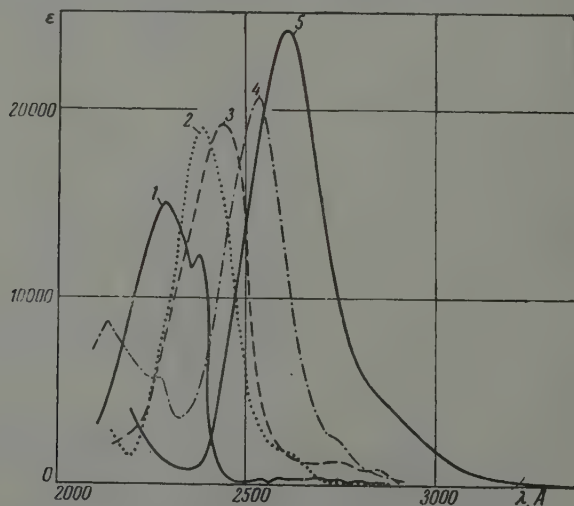


Рис. 1 Спектры поглощения (в гептане): 1 — *n*-толунитрил, 2 — *n*-оксибензонитрил, 3 — *n*-метоксибензонитрил, 4 — *n*-йодбензонитрил, 5 — *n*-аминобензонитрил

риле (за единицу принята  $1/100$  интегральной интенсивности линии 313с  $CCl_4$  в расчете на 1 моль при возбуждении спектра линией Hg 4358

3) Интенсивность полосы поглощения CN ( $i_{CN}$ ) в инфракрасных спектрах в расчете на 1 моль (в произвольной шкале) по Скиннеру [2], Томпсону [3] и Брауну [8].

\* В таблицу включены также данные для нафтонитрилов и ацетонитрила. Дипольные моменты их по [9].

4. Длины волн главных максимумов интенсивных полос в ультрафиолетовом спектре поглощения ( $\lambda$  в ангстремах): в средах даны значения в  $10^3$ , где  $\epsilon$  — молярный десятичный коэффициент поглощения в сантиметрах; спектры измерены в гептановых растворах при помощи фотоэлектрического спектрофотометра СФ-4, кривые поглощения некоторых соединений приведены на рис. 1 и 2.

5) Дипольные моменты в дебаях измерены при  $25^\circ\text{C}$  в бензоле и в гексане; измерения производились Н. Васильевой и З. С. Егоровой. Измерения в бензоле дипольный момент метил-фенилсульфона равен 4,10, момент о-хлорфенилметилсульфона — 4,70, 2,4,6-трихлорфенил-метилсульфона — 4,22, этил-N,N-диметилсульфонанила — 4,68 дебая.

Табл. 1 дает возможность сравнить влияние заместителей X в молекулах  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  на частоту колебания атомов в группе Y, на длину волны максимума интенсивной полосы поглощения длинной у незамещенных соединений PhY в области 2000—2800  $\mu$  и на дипольные моменты.

В таблице даны разности между частотами группы Y в молекулах

$-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  и  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  ( $\Delta\nu$  в  $\text{cm}^{-1}$ ) при  $\text{Y} = \text{NO}_2$ ,  $\text{COR}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{SO}_2\text{R}$ ,  $\text{I}^*$ , а также разности между длинами волн полос поглощения  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  и  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  ( $\Delta\lambda$  в ангстремах). В строке  $\text{X} = \text{H}$  в квадратных скобках даны также значения самих частот ( $\nu$ ) и длин волн ( $\lambda$ ) незамещенных соединений PhY.

$\Delta\lambda$  означает разность между измеренным дипольным моментом  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  и векторной суммой моментов  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4$  и  $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$  (по измерениям в бензоле в дебаях)\*\*.

Полученные результаты позволяют прежде всего отметить, что влияние заместителей на исследованные свойства нитросоединений, кетонов, трифенилов и сульфонов имеет одинаковый характер. Последовательности заместителей, расположенных по степени их влияния на определенные свойства, у четырех рассмотренных типов соединений приблизительно одинаковы. В этом отношении сульфоны принципиально не отличаются от нитросоединений.

Влияние заместителей на свойства нитросоединений выражено наиболее резко, а на свойства сульфонов — наиболее слабо (табл. 2). Основное влияние на все свойства оказывает группа  $\text{NR}_2$ .

Во влиянии заместителей X на разные свойства нет полного соответствия: так, например, группа  $\text{OR}$  влияет на оптические свойства сильнее, чем  $\text{OH}$ , а на дипольные моменты и некоторые химические свойства — наоборот.

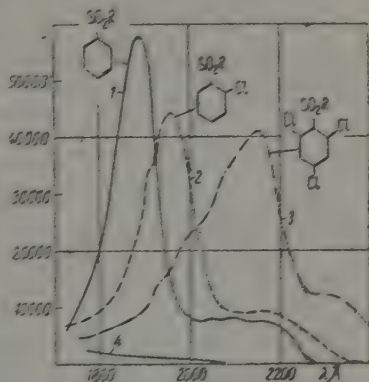



Рис. 1 Спектры поглощения растворов в гептане. 1 — метилфенилсульфон, 2 — о-хлорфенилметилсульфон, 3 — 2,4,6-трихлорфенилметилсульфон, 4 — этил-N,N-диметилсульфонанила

\* Значения рассмотренных частот валентного колебания  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{I}^*$  в  $\text{cm}^{-1}$ .

\*\* Значения  $\Delta\lambda$ ,  $\Delta\nu$ ,  $\Delta\mu$  вычислены из данных, полученных в этой работе (эти данные отмечены звездочкой) и приведенные в статье [1] нитросоединения, и из различных литературных данных:  $\nu$  — по [4],  $\nu_{\text{OH}}$  — по [5],  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$  — по [6], частоты измерения  $\nu$  даны с точностью  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , литературные данные имеют точность  $\pm 2-3 \text{ cm}^{-1}$ .



Таблица 2

Группа X в  -Y	$\Delta\sigma$ , см <sup>-1</sup>						$\Delta\lambda$ , Å						$\Delta\mu$					
	Группа Y:						Растворитель:											
	NO <sub>2</sub>	COR	CN	SO <sub>2</sub> R	OH	NO <sub>2</sub>	COR	CN	SO <sub>2</sub> R	NO <sub>2</sub>	COR	CN	SO <sub>2</sub> R	NO <sub>2</sub>	COR	CN	SO <sub>2</sub> R	
	Б	CCl <sub>4</sub>	Б	Б	CCl <sub>4</sub>	Гп	Гп	Гп	Гп	Гп	Гп	Гп	Гп	Б	Б	Б	Б	
NO <sub>2</sub> CN COR	9	8	8	3*	-16	30	210	290	300	—	—	—	—	—	—	—	—	
	2	5	6	—	-15	0	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	~2	0	—	—	-13	70	—	220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
H	0 [1348]	0 [1694]	0 [2230]	0 [1160]	0 [3640]	0 [2520]	0 [2380]	0 [2230]	0 [2150]	0	0	0	0	0	0	0	0	
R	-2	-3	-2*	—	3	130	80	80*	~80	0,1	0,1	0,05	—	—	—	—	—	
Cl	~1	4	1	—	-0	150	110	400	—	0,13	0,1	0,1	—	—	—	—	—	
Br	~+3	2	2	—	—	180	150	—	—	0,15	0,1	0,2	—	—	—	—	—	
J	0	-3	2*	—	—	360	250	310*	—	0,35	0	0,2	—	—	—	—	—	
Ph	-2	-3	—	—	3	420	380	430	—	0,3	—	0,25	—	—	—	—	—	
OH	-5	-7	-1,5*	—	7	330	200	150*	~130	0,7	0,2	0,65	0,25	—	—	—	0,25	
OR	-5	-8	-4*	—	5	400	230	200*	~180	0,4	0,1	0,35	0,15	—	—	—	0,15	
NH <sub>2</sub>	-12	-17	-11*	—	5	670	450*	380*	~400	1,0	0,45	0,7	0,4	—	—	—	0,4	
NR <sub>2</sub>	-28	-21*	-15*	-14*	—	1020	770	570*	580*	1,5	1,0	1,2	0,85	—	—	—	0,85	

электроположительные заместители снижают частоты  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}$ , на частоту  $\text{OH}$  заместители влияют в противоположном направлении. Различия в частотах, по всей вероятности, отвечают (по крайней мере качественно) различиям в коэффициентах упругости соответствующих связей.

Различия в интенсивности линий комбинационного рассеяния ( $I_{\text{CN}}$ ) у нитрилов находятся в качественном соответствии со спектрами поглощения.

Интенсивность полос поглощения  $\text{CN}$  в инфракрасных спектрах падает в ряду нитрилов в такой же последовательности, как и аномалии в дипольных моментах. Подобные соотношения наблюдаются и у сульфонов.

Выше мы отметили, что в отношении влияния заместителей, вводимых в пара-положение, сульфоны принципиально не отличаются от нитро-соединений. Относительно сопряжения группы  $\text{SO}_2$  и бензольного кольца молекуле метилфенилсульфона этого сказать нельзя. Правда, судя по дипольным моментам, по интенсивности полосы  $1160 \text{ см}^{-1}$  в инфракрасных спектрах поглощения и по значениям констант Хаммета  $\sigma_{\text{пара}}$ , здесь имеется большое сходство с нитросоединениями. Однако у метилфенилсульфона наблюдается экзальтация молекулярной рефракции, значительного понижения бензольных полос поглощения, а также снижения частоты и повышения интенсивности раман-линий  $\text{SO}_2$  и бензольного кольца, подобные признаки довольно характерны для молекул с сопряженными кратными связями. Напротив, частота  $\text{SO}_2$  у метилфенилсульфона ниже, а коэффициент интенсивности соответствующей раман-линии ниже, чем у алифатических сульфонов; по мнению некоторых авторов, экзальтация рефракции у метилфенилсульфона имеет отрицательное значение. Тем не менее, высказывавшиеся иногда предположения о том, что у пара- $\text{SO}_2$  не способна к конъюгации, нельзя считать обоснованными. Именно то, что между проявлениями сопряжения в различных свойствах в ряду соединений нет параллелизма. Но в этом нет ничего удивительного. Неизбежность расхождений видна уже из того примера, что различные свойства, связанные с характером уровней электронного возбуждения, имеют различную форму зависимости от параметров этих уровней; между тем, влияние разных заместителей на различные пары систем электронных уровней отнюдь не единообразно.

Связано ли повышение  $\omega_{\text{SO}_2}$  у метилфенилсульфона с повышением жесткости связей  $\text{S—O}$  при наличии сопряжения с бензольным кольцом или с другими факторами, сказать трудно (тем более, что в области  $1100\text{—}1200 \text{ см}^{-1}$  имеются линии у большинства ароматических соединений). В любом случае, при наличии других необычных свойств, предположение об увеличении жесткости связей  $\text{S—O}$  нельзя отвергать только на основании аналогий. Более веским возражением против этого предположения могло служить то, что частота антисимметричного колебания при сопряжении не повышается.

Представляло интерес проследить, не ослабевают ли наблюдаемые признаки взаимного влияния  $\text{SO}_2\text{R}$  и бензольного кольца при введении заместителей в молекулу метилфенилсульфона.

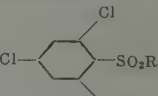
Следует заметить, что малость влияния орто-заместителей на свойства ароматических сульфонов еще нельзя рассматривать как доказательство отсутствия влияния  $\text{SO}_2\text{R}$  на бензольное кольцо от угла поворота  $\text{R}$  вокруг связи  $\text{C}_{\text{ар}}\text{—S}$  (обозначим угол поворота плоскости  $\text{C—S—C}$  относительно плоскости бензольного кольца буквой  $\theta$ ). В самом деле, признаки взаимного влияния  $\text{SO}_2\text{R}$  и бензольного кольца выявлены в некоторых свойствах очень слабо; поэтому трудно было бы ожидать существенной зависимости этих свойств от угла  $\theta$ . Кроме того,

\* Гульдэн [5] показал, что  $\omega_{\text{OH}}$  тем ниже, чем выше константа диссоциации.

а priori нельзя исключить возможность того, что угол  $\theta$  при орто-замещении остается почти неизменным (особенно, если учесть, что, верояно, у незамещенного метилфенилсульфона ни одна из связей разветвленной группы  $\text{SO}_2\text{R}$  не лежит в плоскости бензольного кольца).

Опыт показывает, что введение одного или двух атомов хлора в орто-положения не приводит к значительному ослаблению или к удалению полос поглощения (рис. 1)\*.

Дипольный момент *о*-хлорфенилметилсульфона (4,70 дебая) соответствует векторной сумме моментов  $\text{PhCl}$  и  $\text{PhSO}_2\text{R}$ , если считать, что связь  $\text{S}-\text{R}$  в группе  $\text{SO}_2\text{R}$  повернута в сторону орто-заместителя (хлора) в плоскости  $\text{C}-\text{S}-\text{C}$  составляет лишь небольшой угол с плоскостью бензольного кольца. Частота  $\text{SO}_2$  ( $\omega_{\text{SO}_2}$ ) у этого соединения (1160  $\text{см}^{-1}$  в ацетонитрильном растворе) мало отличается от частоты незамещенного метилфенилсульфона. Таким образом, в свойствах *о*-хлорфенилметилсульфона не наблюдалось каких-либо явных особенностей.

Что касается трихлорфенилметилсульфона,  то

дипольному моменту (4,22 дебая) и по частоте  $\text{SO}_2$  (1138  $\text{см}^{-1}$ ) он значительно отличается от метилфенилсульфона и стоит ближе к диалкилсульфонам ( $\mu = 4,47$  дебая,  $\omega_{\text{SO}_2} = 1135 \text{ см}^{-1}$ ). Судя по приближенным оценкам интенсивности линии  $\text{SO}_2$  в спектрах комбинационного рассеяния, можно, по-видимому, сделать аналогичное заключение (хотя здесь различия в коэффициентах интенсивности невелики).

Это, конечно, еще не дает основания утверждать, что ориентация  $\text{SO}_2\text{R}$  при введении двух атомов хлора изменяется и что дипольные моменты и  $\omega_{\text{SO}_2}$  действительно зависят от угла  $\theta$ ; однако это отнюдь не исключено. Для достоверных суждений необходимы сведения об углах, которых пока, к сожалению, не имеется.

При расположении группы  $\text{NR}_2$  рядом с карбонильной группой (метилацетамид) частота  $\text{C}=\text{O}$  понижена приблизительно на 60  $\text{см}^{-1}$ , таким образом, влияние  $\text{NR}_2$  здесь выражено значительно сильнее, в молекулах, в которых группы  $\text{NR}_2$  и  $\text{C}=\text{O}$  разделены бензольным кольцом ( $\text{R}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COR}$ ). Вопреки ожиданиям у сульфонида,  $\text{Et}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NR}_2$  группа  $\text{NR}_2$  влияет на частоту  $\text{SO}_2$  в сторону повышения\*\*, а аномалии в дипольных моментах у сульфонида выражены значительно слабее, чем у амидов карбоновых кислот; в то время как момент *N,N*-диметилацетамида на 1,0 дебай больше, чем у ацетона, различие в моментах этил-*N,N*-диметил-сульфонида (4,69 дебая в бензоле) и диэтилсульфа (4,47) совсем невелико. Так как угол поворота  $\text{NR}_2$  здесь неизвестен, детали суждений об аномалиях в дипольных моментах пока невозможны. Однако, несомненно, имеются коренные различия между признаками влияния на группы  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{SO}_2$  примыкающей к ним амино-группы.

В заключение остановимся на результатах исследования производных нафталина. Согласно табл. 3 здесь наблюдается сходство в изменении частот различных замещающих групп. Частоты  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$  у  $\alpha$ -производных нафталина несколько ниже, чем у  $\beta$ -производных, а у последних

\* Спектры поглощения гентановых растворов сульфонов измерены с помощью спектрофотометра с вакуумным двойным монохроматором с призмами из  $\text{LiF}$ ; измерения проделаны В. А. Петуховым.

\*\* По измерениям раман-спектра раствора  $\text{Et}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NR}_2$  в  $\text{CCl}_4$   $\omega_{\text{SO}_2} = 1140 \text{ см}^{-1}$ , т. е. на 5  $\text{см}^{-1}$  выше, чем у  $\text{Et}_2\text{SO}_2$ . Тем не менее, частота  $\text{NH}_2$  у соединений  $\text{Alk}\cdot\text{SO}_2$  заметно выше, чем у аминов [7], хотя и не настолько, как у ацетамида. Это сходство, между прочим, показывает, что связь между кислотно-основными свойствами и частотой  $\text{N}-\text{H}$  довольно ограничена.

Таблица 3

Ag	AgCN			AgCOCH <sub>3</sub>		AgNO <sub>2</sub>			AgCOOH
	$\Delta\omega_{\text{CN}}$	$I_{\text{CN}}$	$\Delta\mu$	$\Delta\omega_{\text{CO}}$	$I_{\text{CO}}$	$\Delta\omega_{\text{NO}_2}$	$I_{\text{NO}_2}$	$\Delta\mu$	$\Delta\omega_{\text{OH}}$
	Гп	Апн	В	Гп	Ап	В	В	В	ССl <sub>4</sub>
п-	0	330	0	0	250	0	700	0	0
фтил-	—7	450	0,2	—5	450	—10*	2000	0	—3
фтил-	—1	900	0,4	—4	550	—5*	3500	0,4	0

Приближенные значения.

ного ниже, чем у производных бензола. Частоты ОН у фенола и нафталина по Гульдену [5] в пределах точности измерений ( $\pm 2 \text{ см}^{-1}$ ) одинаковы.

При рассмотрении неравноценности  $\alpha$ - и  $\beta$ -положений наибольший интерес представляют частоты CN; они не расщеплены и расположены равномерно. Судя по частотам, очень вероятно, что жесткость связей N у  $\alpha$ -нафтонитрила немного меньше, чем у бензонитрила. Нитросоединения и кетоны едва ли существенно отличаются в этом отношении от бензолов, но частоты NO<sub>2</sub> и CO менее показательны — при  $\alpha$ -положении свободной группы может сказываться влияние близко расположенного атома водорода, линия NO<sub>2</sub> расщеплена у обоих изомеров, расположение (угол поворота) группы COR неизвестны.

Дипольный момент  $\beta$ -нафтонитрила больше, чем у  $\alpha$ -изомера и бензонитрила, вероятно, отчасти вследствие того, что система сопряженных связей в этом случае имеет более удлиненный характер. Интенсивность комбинационного рассеяния выше у  $\beta$ -изомеров. По химическим свойствам  $\alpha$ -изомеры больше, чем  $\beta$ -изомеры, отличаются от производных бензола.

Таким образом некоторые признаки влияния кольца выражены сильнее у  $\alpha$ -производных нафталина, а некоторые — у  $\beta$ -производных. Однако различия невелики, и интерпретацию деталей сделать трудно. По-видимому, по состоянию связей в замещающих группах  $\alpha$ -изомеры больше, чем  $\beta$ -изомеры, отличаются от производных бензола.

В спектрах поглощения нитронафталинов и нафтонитрилов имеется только одно полос, причем ближние полосы имеют меньшую, а более дальние — гораздо большую интенсивность. Так, в спектре  $\beta$ -нитронафталина более интенсивная полоса лежит в области 2500 Å ( $\epsilon_{\text{макс}} = 25000$ ), в спектре  $\alpha$ -нитронафталина — в области 2400 Å ( $\epsilon_{\text{макс}} = 10\,000$ ). Вполне вероятно, что эти полосы нитронафталинов имеют доминирующее значение для интенсивности раман-линии нитрогруппы.

### Выводы

Влияние пара-заместителей на свойства нитросоединений, кетонов, бензолов и сульфонов имеет одинаковый характер, но у сульфонов выражено более слабо, а у нитросоединений — более сильно.

Последовательности заместителей, расположенных по степени их влияния на дипольные моменты (и также на спектры поглощения и на спектры рассеяния), у этих типов соединений приблизительно одинаковы; в этом отношении сульфоны принципиально не отличаются от нитросоединений и кетониров. Высказывавшиеся в литературе предположения о том, что группа SO<sub>2</sub> не способна к конъюгации, нельзя считать обоснованными. Между проявлениями сопряжения в различных свойствах нет параллелизма; так, группа OR влияет на оптические свойства исследованных

соединений сильнее, чем ОН, а на дипольные моменты и константы социации фенолов и кислот — наоборот.

Различия в интенсивности линий комбинационного рассеяния, в ряду нитрилов находятся в качественном соответствии с различия спектрах поглощения.

Институт органической  
химии АН СССР

Поступил  
26.IV.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Шорыгин, З. С. Егорова, Ж. физ. химии, 32, 915, 1958.
2. M. Skinner, H. Thompson, J. Chem. Soc., 487, 1955.
3. H. Thompson, G. Steel, Trans. Faraday Soc., 52, 1451, 1956.
4. J. Tanaka, S. Nagakura, J. Chem. Phys., 24, 311, 1956.
5. J. Goulden, Spectroch. acta, 6, 129, 1954.
6. M. Rogers et al., J. Amer. Chem. Soc., 78, 1790, 1956.
7. J. Baxter et al., J. Chem. Soc., 689, 1955.
8. T. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 80, 794, 1958.
9. В. Н. Васильева, В. П. Базов, М. А. Гейдерих, Ж. физ. химии 1516, 1959.

#### THE EFFECT OF SUBSTITUENTS ON THE PROPERTIES OF AROMATIC NITRILES AND SULFONES

*P. P. Shorygin, M. A. Geiderikh and T. I. Ambrush (Moscow)*

#### Summary

A study has been made of the Raman spectra, ultraviolet absorption spectra and dipole moments of the para derivatives of benzonitrile and methylphenylsulfone.

The sequences of the para substituents arranged in the order of their influence on dipole moments (as well as on the absorption and Raman spectra) of aromatic nitro compounds, ketones, nitriles and sulfones are approximately the same. In this respect sulfones do not differ in principle from the nitro compounds and sulfones. However the effect of the substituents is considerably weaker in the sulfones.

There is no parallelism between the manifestations of conjugation in the vibrational properties. Thus, the OR group affects the optical properties of the compounds more than the OH group, whereas the reverse is true in the case of the dipole moments and the dissociation constants of the phenols and acids.

The differences in intensities  $I_{CN}$  of the Raman lines in a number of nitriles are qualitatively in accord with differences in the absorption spectra.



## О ПОЛИМОРФИЗМЕ ХЛОРИСТОГО БЕРИЛЛИЯ

О. Н. Кувыркин, О. Н. Бреусов, А. В. Новоселова  
и К. Н. Семененко

Хлористый бериллий может быть получен хлорированием окиси бериллия четыреххлористым углеродом [1] или смесью окиси бериллия и углерода [2]. Чистый хлористый бериллий возгоняется в виде белых, волокнистых, напоминающих спутанную стеклянную вату, очень гигроскопичных кристаллов, плавящихся при  $415^\circ$  и кипящих при  $520^\circ$  [3]. Упругость пара твердого хлористого бериллия незначительна: при  $335^\circ$  она не превышает 10 мм рт. ст., а при температуре плавления равна всего лишь 10 мм рт. ст. [3]. Теплота сублимации равна  $\sim 30$  ккал/моль, теплота плавления — около 3 ккал/моль [3]. При сопоставлении теплоты плавления с теплотой образования хлорида, составляющей 112,6 ккал/моль [4], заметно различие этих величин, свидетельствующее об очевидной гетероэсмичности структуры хлористого бериллия. Действительно,  $\text{BeCl}_2$  может рассматриваться как классический пример неорганического соединения с преобладающей степенью ковалентности в связях. Эту степень ковалентности можно приблизительно оценить, используя данную Полингом зависимость между электроотрицательностью атомов А и В и степенью ионности связи А — В [5]. По Полингу степень ионности связи  $x = 1 - e^{-1/4 \Delta \chi}$ , где  $\Delta \chi$  — разность электроотрицательностей атомов А

и В. Под электроотрицательностью здесь следует понимать величину, пропорциональную сумме потенциала ионизации и сродства к электрону. Очевидно, что, чем больше электроотрицательность элемента, тем более ковалентным металлоидом он является. Уравнение Полинга и построенную по нему кривую следует рассматривать как первое, весьма грубое приближение, дающее, однако, возможность качественной оценки состояний реальных веществ. Электроотрицательности бериллия, фтора, хлора, брома и йода равны соответственно 1,5; 3,95; 3,0; 2,8; 2,56 [6].

По кривой Полинга ионность связей  $\text{Be} - \text{X}$  оказывается равной 42% для молекулы  $\text{BeCl}_2$ , 35% для молекулы  $\text{BeBr}_2$ , 25% для молекулы  $\text{BeI}_2$ , 80% для молекулы  $\text{BeF}_2$ . Таким образом только фтористый бериллий, а не только хлористый, можно рассматривать как построенное из ионов соединение.

В парах молекулы хлористого бериллия мономерны и имеют линейную структуру с расстоянием  $\text{Be} - \text{Cl}$ , равным  $1,75 \text{ \AA}$  [7]. Это расстояние значительно меньше суммы ионных радиусов  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ , равной  $0,34 + 1,81 = 2,15 \text{ \AA}$  и приближается к сумме ковалентных радиусов, равной  $0,85 + 1,00 = 1,85 \text{ \AA}$ .

Хлористый бериллий образует несколько полиморфных модификаций. До настоящего времени была исследована кристаллическая структура лишь одной из них, а именно — волокнистой, образующейся при возгонке. Как и следовало ожидать, эта структура оказалась гетероэсмической, аналогичной по своему типу структуре, образуемой практически полностью ковалентными (степень ионности 10—12%) молекулами сульфида кремния. Она состоит из бесконечных цепей несколько искаженных тетраэдров  $\text{BeCl}_4$ , сцепленных друг с другом противоположащими ребрами и расположенных параллельно оси  $c$ . На орторомбическую объемноцентри-

рованную ячейку с параметрами  $a = 9,86 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,36 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,26 \text{ \AA}$  проходят четыре молекулы  $\text{BeCl}_2$ . Пространственная группа  $I_{\text{взм}}$  или [8]. Валентный угол Be в таких цепях равен  $98^\circ$ , т. е. приближается к тетраэдрическому. Отклонение угла от тетраэдрического объясняется тем обстоятельством, что каждый атом Cl образует две  $p$ -связи с двумя атомами Be. Угол между ними должен быть равен  $90^\circ$ , однако на деле оказывается меньшим, а именно  $82^\circ$ . Очевидно, что валентное состояние атомов Be в кристаллическом хлориде сильно отличается от валентного состояния в молекулах-мономерях, существующих в газовой фазе. Соответственно этому должно измениться расстояние Be — Cl. Действительно в кристалле оно возрастает до  $2,02 \text{ \AA}$ . Волокнистая структура отнюдь не является единственно возможной для хлористого бериллия. Тетраэдр  $\text{BeCl}_4$  могут упаковываться не только в виде линейных цепей, но и иными способами, образуя таким образом различные полиморфные модификации с небольшими теплотами и, следовательно, с очень малыми скоростями взаимных переходов. Изучение полиморфизма хлористого бериллия методами термического и рентгенофазового анализов явилось темой настоящей работы.

### Экспериментальная часть

Хлористый бериллий готовился хлорированием четыреххлористым углеродом в приборе с вертикальным реактором [9] окиси бериллия, полученной из технической гидроокиси  $\text{Be}(\text{OH})_2$  путем обработки ее уксусной кислотой, экстракцией хлороформом образующегося оксиацетата бериллия и гидролиза последнего водным раствором аммиака. Полученный хлорид бериллия для очистки от следов окиси бериллия перегонялся в атмосфере азота в специальной кварцевой трубке, снабженной перегородками — пылезадерживателями.

Анализ полученного препарата приводится в табл. 1.

Таблица 1

Анализ хлористого бериллия

Павеска, г	Найдено, %		Вычислено для $\text{BeCl}_2$ , %	
	Be	Cl	Be	Cl
0,1563	11,55	—	—	—
0,2078	11,49	—	11,25	—
0,1435	—	88,36	—	88,75
0,1746	—	88,43	—	—

Вследствие крайней гигроскопичности хлористого бериллия все подготовительные работы с ним производились в так называемой сухой камере, наполненной предельно высушенным над пятиокисью фосфора воздухом. Термический анализ хлористого бериллия производился на пирометре Курикова ПК-52 с дифференциальной платино-платинородиевой термопарой. Исследуемые образцы хлористого бериллия помещались в специальные платиновые микропробирки, вставлявшиеся в кварцевые герметически закрывавшиеся маленькие сосуды, снабженные припаянными выводами для термопар. Точность измерений температур составляла  $\pm 5^\circ$ .

Термический анализ проводился при стандартной скорости нагревания и охлаждения образцов, составлявшей соответственно  $8-12^\circ$  и  $4-6^\circ$  в минуту. Для рентгенографического исследования использовалось Си-излучение трубки типа БСВ. Препараты хлористого бериллия, приготовлявшиеся в толстостенных капиллярах из стекла пирекс, снимались в камерах РКД или РКУ-86. Высокотемпературная рентгеновская съемка производилась на камере типа Уникам [10].

Свежевозогнаный хлористый бериллий при нагревании претерпевает несколько полиморфных превращений. Экзотермические эффекты при  $250$  и  $340^\circ$  соответствуют, очевидно, монотропным полиморфным переходам, эндотермический эффект при  $405^\circ$  — энантиотропному переходу. Эндотермические эффекты при  $425$  и  $510^\circ$  соответствуют плавлению и кристаллизации хлористого бериллия.

При охлаждении расплава отмечается только один экзотермический эффект, отвечающий затвердеванию жидкого хлористого бериллия, исходящему обычно с некоторым переохлаждением.

При повторном нагреве предварительно сплавленного хлористого бериллия обнаруживается, помимо эффекта плавления, только одно энтропное превращение при  $405^\circ$ . Схемы термограмм, полученных нагреванием свежевозогнанного хлористого бериллия, при охлаждении и повторном нагревании расплава приводятся на рис. 1 и 2.

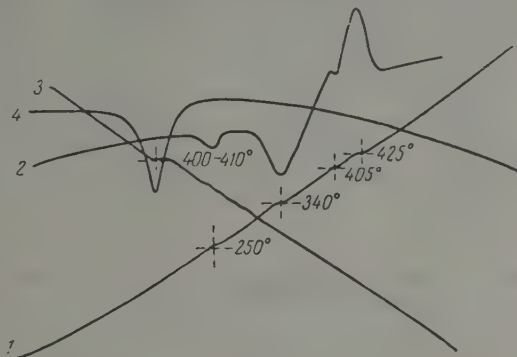


Рис. 1

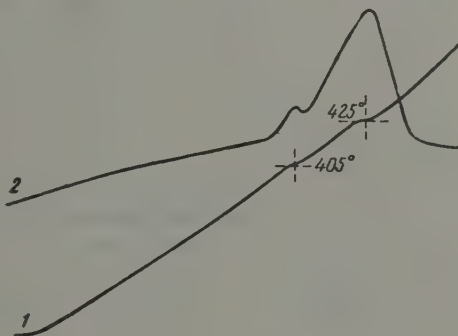


Рис. 2

Рентгенофазовое исследование хлористого бериллия в интервале  $-320^\circ$  производилось в высокотемпературной камере Уникам. Модификация, возникающая при сублимации, оставалась неизменной вплоть до  $0^\circ$ . При дальнейшем нагревании, вплоть до  $320^\circ$ , устойчивой оказывается, отличная от исходной, модификация  $\text{BeCl}_2$ . При более высоких температурах скорость реакции взаимодействия хлористого бериллия со стеклом становится настолько значительной, что приводит за время экспозиции 12—14 час. к накоплению значительных количеств четыреххлорного кремния и к связанному с этим разрыву тонкостенных капилляров. Поэтому в дальнейшем для рентгенофазового анализа использовались разцы, полученные путем резкого охлаждения предварительно нагретых до необходимой температуры капилляров с хлористым бериллием. Результаты рентгенофазового анализа представлены в табл. 2, 3 и 4.

Модификация хлористого бериллия, полученная при сублимации или при быстром охлаждении расплава, в хорошем согласии с литературными данными, индицируется как ромбическая, объемноцентрированная с периодами идентичности  $a = 10,00 \text{ \AA}$ ;  $b = 5,33 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,27 \text{ \AA}$ . Число молекул

Рентгенофазовый анализ  $\alpha'$ -модификации хлористого бериллия, полученной сублимации или быстрым охлаждением расплава

I	d, найденные	hkl	d, вычисленные	I	d, найденные	hkl	d, вычисленные
3	4,77	110	4,70	2	1,455	132	1,455
10	3,02	211	3,00	2	1,396	431	1,396
6	2,64	002	2,63	2	1,307		
3	2,48	400	2,50	1	1,284	141	1,284
3	2,32	202; 121	2,33; 2,31	2	1,206	341	1,206
3	2,073	411	2,077	3	1,172	440	1,172
3	1,930	312; 321	1,930; 1,940	1	1,156	242	1,156
3	1,875	022; 510	1,873; 1,870	1	1,114	730	1,114
5	1,805	402	1,812	2	1,058	150	1,060
3	1,747	130	1,749	3	1,004	912; 921	1,004; 1,004
1	1,665	600	1,664	1	0,982	152	0,982
1	1,597	231	1,585	1	0,951	741	0,952
6	1,572	330	1,577	1	0,933	1002	0,934
4	1,502	422	1,499				

Таблица

Рентгенофазовый анализ  $\beta$ -модификации хлористого бериллия, возникающей при нагревании  $\alpha'$ -модификации до 250°

I	d, найденные	hkl	d, вычисленные	I	d, найденные	hkl	d, вычисленные
5	4,14	200	4,13	2	1,764	332	1,763
10	3,75	210	3,70	1	1,690	422	1,688
1	3,00	?		2	1,594	511; 333	1,592
1	2,74	300; 221	2,76	3	1,513	521	1,510
7	2,48	311	2,49	2	1,460	440	1,462
7	2,294	320	2,293	2	1,369	?	
5	2,067	400	2,067	2	1,248	662	1,247
5	1,892	331	1,897				

Таблица

Рентгенофазовый анализ  $\beta$ -модификации хлористого бериллия, возникающей при медленном охлаждении расплава

I	d, найденные	hkl	d, вычисленные	I	d, найденные	hkl	d, вычисленные
3	5,67	211; 121	5,75; 5,53	2	1,392	0102	1,393
3	4,57	112	4,57	6	1,385	037	1,383
2	4,13	022	4,14	1	1,340	905	1,338
1	3,80	231	3,82	2	1,315	394	1,316
5	3,68	222; 040	3,68; 3,62	3	1,284	1231	1,281
1	3,48	132	3,43	3	1,273	1222; 6100	1,275; 1,275
7	2,91	332	2,92	1	1,260	095	1,259
20	2,848	303; 150	2,850; 2,850	4	1,236	167; 547; 086	1,235; 1,237; 1,235
6	2,634	251	2,632	1	1,190	0122; 048	1,190; 1,192
5	2,533	004; 413	2,525; 2,541	1	1,169	794	1,169
3	2,395	024; 060	2,385; 2,415	1	1,160	496	1,161
5	2,265	314; 433	2,257; 2,276	3	1,151	3105	1,150
5	2,226	134	2,217	1	1,1314	358	1,1318
3	2,091	262	2,103	3	1,1163	6113	1,1157
2	2,021	071	2,028	2	1,0993	0106	1,099
4	1,812	080	1,812	1	1,0895	0124	1,0896
9	1,704	082	1,701	2	1,0635	1165; 4115	1,0639; 1,064
5	1,648	206	1,648	3	1,0480	529; 059	1,0485; 1,046
1	1,624	255	1,623	1	1,0403	7114	1,0412
7	1,570	804	1,572	3	1,0322	619	1,0326
4	1,526	046	1,527	1	1,0227	578	1,0222
3	1,477	862	1,477	2	1,0165	169	1,0159
3	1,449	0100; 284	1,448; 1,447	1	1,0030	4140; 3134	1,0025; 1,002
1	1,421	207	1,420				



а ячейку  $z = 4$ . Рентгеновская плотность равна 1,89, экспериментально найденная плотность равна 1,899.

Модификация, возникающая при нагревании свежевозогнанного хлористого бериллия до  $250^\circ$  и устойчивая в температурном интервале  $250-40^\circ$ , индицируется в кубической примитивной ячейке с  $a = 8,27 \text{ \AA}$ ;  $z = 8$ . Рентгеновская плотность равна 1,87.

Модификация, возникающая при нагревании выше  $340^\circ$  свежевозогнанного хлористого бериллия, а также получающаяся при медленном охлаждении расплава, индицируется как ромбическая объемноцентрированная перодами идентичности  $a = 16,08 \text{ \AA}$ ;  $b = 14,48 \text{ \AA}$ ;  $c = 10,10 \text{ \AA}$  при  $z = 36$ . Рентгеновская плотность равна 2,01.

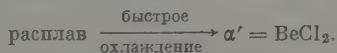
Эта модификация хлористого бериллия, очевидно, изоструктурна высокотемпературной модификации  $\text{BeI}_2$ , описанной в работе Старицкого, Гугласа и Джонсона [11].

Природу полиморфного превращения при  $405^\circ$  установить не удалось из-за чрезвычайно быстрого разрушения капилляров с хлористым бериллием при этой температуре.

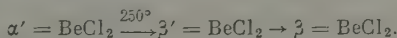
### Выводы

Полученные путем термического и рентгенофазового анализов данные позволяют предположить следующие схемы полиморфных превращений хлористого бериллия.

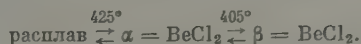
При быстром охлаждении расплава или при кристаллизации из газовой фазы возникает метастабильная  $\alpha'$ -модификация, по структуре своей подобная сульфиду кремния, т. е.



При последующем нагревании  $\alpha'$ -модификация превращается при  $250^\circ$  в кубическую  $\beta'$ -модификацию, а последняя при  $340^\circ$  — в устойчивую равновесную  $\beta$ -модификацию:



При медленном равновесном охлаждении расплава имеют место следующие превращения:



Не исключено, что  $\alpha$ -модификация  $\text{BeCl}_2$ , структуру которой установить не удалось, тождественна  $\alpha'$ -модификации.

Приведенные схемы не исчерпывают всего многообразия полиморфных превращений хлористого бериллия. Так, например, Н. В. Бычковым [12] было показано, что при кристаллизации расплавленного хлористого бериллия в кварцевых сосудах образуется модификация, отличная от описанных выше.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
24.IV.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Silber, Ann. chimie, 7, 182, 1952; «Бериллий», сб. 1, 54, 1953.
2. В. И. Спицын, В. И. Шостак, Химия редких элементов, 2, 85, 1955.
3. O. Rahlfs, W. Fischer, Z. anorgan. Chem., 211, 349, 1933.
4. W. Mielenz, H. Wartenberg, Z. anorgan. Chem., 116, 267, 1921.
5. Л. Полинг, Природа химической связи, М. — Л., 1946.
6. W. Gordy, W. Thomas, J. Chem. Phys., 24, 439, 1956.



7. П. А. Акишин, В. П. Спиридонов, Кристаллография, 2, 4, 475, 1952.
  8. R. E. Rundle, P. H. Lewis, J. Chem. Phys., 20, 132, 1952.
  9. А. В. Новоселова, К. Н. Семененко, Ж. неорг. химии, 1958.
  10. H. Lipson, A. Wilson, J. Scient. Instrum. 18, 144, 1941.
  11. E. Staritzky, R. M. Douglas, R. E. Johnson, J. Amer. Soc., 2037, 1955.
  12. Н. В. Бычков, Диссертация, М., 1955.
- 

## ON THE POLYMORPHISM OF BERYLLIUM CHLORIDE

*O. N. Kuvyrkin, O. N. Breusov, A. V. Novoselova and K. N. Semenenko*  
(Moscow)

### Summary

The results of this investigation permit to be assumed the following mechanism for the polymorphic transformations of beryllium chloride. During the rapid cooling the melt or crystallization from the gaseous phase a metastable  $\alpha'$ -modification analogous in structure to silicon sulfide makes its appearance, passing over on heating to 25° to the cubic  $\beta'$ -modification and on further heating to 340° to the stable  $\beta$ -modification. The last is characterized by a rhombic body centered lattice.

---

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ НЕВОДНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ Э.Д.С.

### 1. СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩИЕ ИЗ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И АМИНОВ

*Ф. Н. Козленко и С. П. Мискиджян*

Измерения э. д. с. в жидких неводных средах проводились различными исследователями с целью установления влияния растворителя на электродные потенциалы, для определения коэффициентов активности электролитов в неводных растворах, для потенциометрического титрования и т. д. При этом измерения проводились в одном растворителе в сравнительно небольшом диапазоне концентраций. Исследования же систем в пределах концентрации каждого из компонентов от 0 до 100%, насколько нам известно, до сих пор не проводились\*.

Между тем, как нам кажется, такие исследования должны представить определенный теоретический и практический интерес, в частности, для проверки возможности применения метода измерения э. д. с. в неводных проводящих системах в качестве одного из методов физико-химического анализа (на такую возможность указывал еще Н. С. Курнаков [1]) и для характеристики кислотно-основных свойств компонентов, а также их смесей. Кроме того, такие измерения, вероятно, могут способствовать изучению механизма электролитической диссоциации образующихся в изучаемых системах соединений.

Нами исследованы системы уксусная кислота — анилин, уксусная кислота — этилаанилин, уксусная кислота — пиридин и уксусная кислота — хинолин. Присутствие кислоты в этих системах дает возможность применить в качестве индикаторного электрода водородный электрод.

Одновременно мы ставили своей целью проверить возможность использования стеклянного электрода для измерений в неводных растворителях основного характера.

Как известно, общая теория стеклянного электрода разработана П. Никольским [3,4]. Возможность применения стеклянного электрода в неводных средах, в частности в кислотах и спиртах, экспериментально оказана Н. А. Измайловым с сотрудниками [5—7], работ же по использованию стеклянного электрода в основных неводных растворителях в литературе не нашли (если не считать попытки Хейн и Берджин применить стеклянный электрод измерений в жидком аммиаке, которую авторы признали неудачной [8]).

### Экспериментальная часть

Для приготовления растворов применялась уксусная кислота, очищенная путем многократного вымораживания и имевшая т. кип.  $117,2^\circ$  при 738 мм и т. пл.  $16,45^\circ$ .

Анилин после продолжительного настаивания над твердым КОН подвергался перегонке с отбором фракции  $182-183^\circ$ , имевшей  $d_4^{20}$  1,0221. Этилаанилин имел после перегонки следующие константы:  $d_4^{20}$  0,9616,  $n_D^{20}$  1,5554.

Хинолин и пиридин также очищались продолжительным стоянием над твердым КОН с последующей перегонкой. Отогнанный хинолин имел  $d_4^{20}$  1,0946 и

\* Наша работа была уже закончена, когда была опубликована работа [2], посвященная потенциометрическому исследованию системы пиридин — уксусная кислота.

$n_D$  24,9 1,6243. При перегонке пиридина отбиралась фракция 112,8—113,2° (при 723 мм. рт.ст. имевшая  $d_4^{20}$  0,9817 и  $n_D^{20}$  1,5090. Смеси готовились по весу. Измерения, произведенные на второй день после приготовления смесей и через более длительные сроки (5, 12 дней, месяц, три месяца для различных систем), дали практически совпадающие результаты.

Электродвижущая сила измерялась на потенциометре ППТВ-1 с зеркальным гальванометром, а при работе со стеклянным электродом в цепь включался и ламповый усилитель.

Для всех четырех систем первые опыты проведены с элементами, составленным из водородного электрода в качестве индикаторного, и водного насыщенного каломельного электрода в качестве стандартного. Электроды соединялись между собой водным KCl-агаровым мостиком, конец которого, опускаемый в исследуемый раствор, закрывался припаянной пробкой. Измерения проводились в атмосфере водорода одновременно двумя водородными электродами для взаимного контроля. Водород, после тщательной очистки и сушки, пропускать через склянку с исследуемым раствором во избежание фракционного испарения при продолжительном пропускании водорода.

Опыты показали, что после нескольких измерений, особенно в растворах с избытком основания, водородные электроды отравляются и начинают давать значительные расхождения. Поэтому эти электроды приходится часто подвергать платинированию. Лучшие результаты мы получали, когда электроды перед измерением каждой новой смеси заново платинировались и подвергались катодной поляризации в растворе  $H_2SO_4$ . Потенциал таких электродов устанавливался в среднем через 20—30 мин. и в дальнейшем на протяжении 30—40 мин. практически не менялся, расхождения в показаниях обоих электродов обычно не превышали 1 мВ. Воспроизводимость же измерения была несколько хуже, колебания иногда достигали нескольких милливольт. Кроме того, выяснилось, что в смесях с избытком основания чувствительность водородного электрода заметно ухудшается. Так, для этиланилина, уже начиная примерно с 60 мол. % амина и более, измерения фактически невозможно провести без включения в цепь лампового усилителя. Для пиридина и хинолина удается проводить измерения без усилителя и до 90 мол. % амина.

Измерения со стеклянным электродом\*. Применялись стеклянные электроды из стекла Корнинг 015. Потенциал стеклянного электрода измерялся по отношению к водному насыщенному каломельному электроду также через KCl-агаровый мостик. До измерений стеклянный электрод обычным образом вымачивался в воде и лишь перед самым опытом тщательно ополаскивался порцией смеси, подлежащей исследованию.

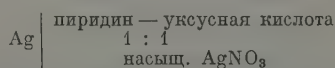
Потенциал стеклянного электрода устанавливался через несколько минут, воспроизводимость измерений оказалась хорошей; расхождения в смесях с избытком кислоты не больше  $\pm 1$  мВ и лишь в области избытка амина становятся заметнее, достигая нескольких милливольт. В чистых компонентах измерения менее устойчивы и хуже воспроизводимы.

Почти полная аналогия кривых э. д. с. — состав, полученных как с водородным, так и со стеклянным электродом, может служить экспериментальным доказательством того, что стеклянный электрод с успехом может быть использован для таких измерений.

Для системы пиридин — уксусная кислота измерения со стеклянным электродом производились также по отношению к электроду сравнения, образованному двумя серебряными электродами, опущенными в эквимолекулярную смесь пиридина и уксусной кислоты, насыщенную  $AgNO_3$ .

Результаты измерений по указанным выше четырем системам приведены в таблице, а соответствующие изотермы э. д. с. — состав изображены на рис. 1—4.

Поскольку во всех случаях применялись цепи с переносом, следовательно, в измеряемую величину э. д. с. входит всегда потенциал жидкостного соединения. В цепи с электродом сравнения:



этот потенциал должен быть меньше и изменяться в более узких пределах, так как граница водный — неводный раствор отсутствует, и разница в концентрациях исследуемого и стандартного растворов значительно меньше. Однако, как видно из рис. 3, изотермы, полученные как с водным, так и с неводным электродом сравнения, имеют одинаковый ход

\* Обоснованию возможности применения стеклянного электрода для измерений в неводных средах основного характера посвящена наша специальная работа [17].

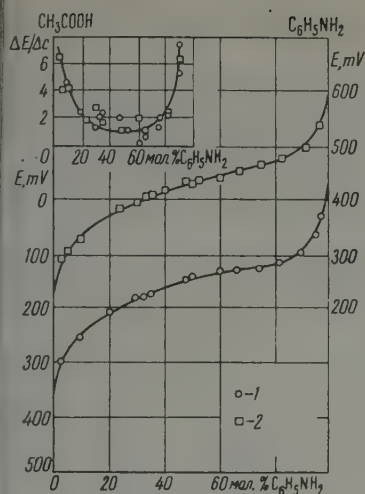


Рис. 1

Рис. 1. Изотермы э. д. с. — состав для системы анилин — уксусная кислота: 1 — измерения со стеклянным электродом; 2 — измерения с водородным электродом

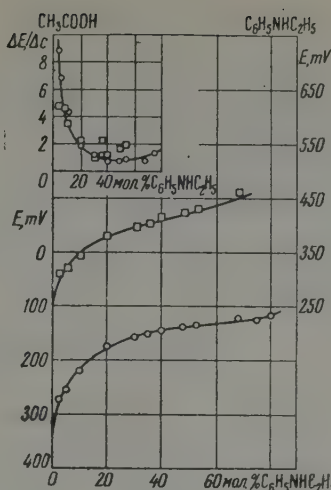


Рис. 2

Рис. 2. Изотермы э. д. с. — состав для системы этиланилин — уксусная кислота: 1 — измерения со стеклянным электродом; 2 — измерения с водородным электродом

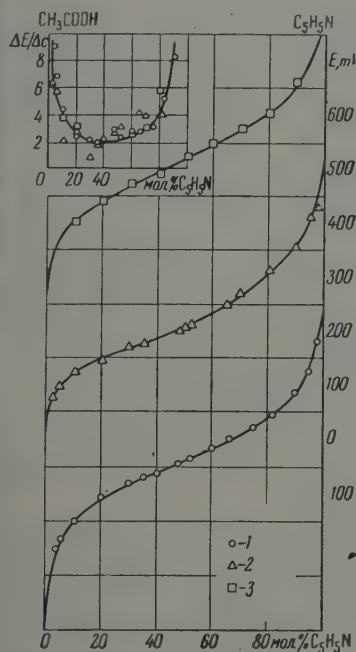


Рис. 3

Рис. 3. Изотермы э. д. с. — состав для системы пиридин — уксусная кислота: 1 — измерения со стеклянным электродом относительно водного каломельного; 2 — измерения со стеклянным электродом относительно серебристого электрода в эквимолекулярной смеси пиридина и кислоты; 3 — измерения с водородным электродом относительно водного каломельного

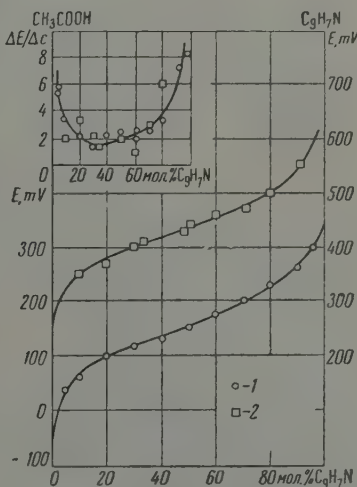


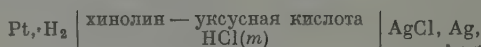
Рис. 4

Рис. 4. Изотермы э. д. с. — состав системы хинолин — уксусная кислота: 1 — измерения со стеклянным электродом; 2 — измерения с водородным электродом

и мало отличаются друг от друга. Это дает основание полагать, что фузионный потенциал не оказывает существенного влияния на форму изотерм. На определенное постоянство диффузионного потенциала подобных измерений указывается в работах [9, 10].

Для уверенности в отсутствии влияния диффузионного потенциала характер изучаемой закономерности мы произвели также следующие измерения.

Для каждой смеси системы хинолин — уксусная кислота готовили ряд растворов хлористого водорода и измерялась э. д. с. при помощи без переноса:



где  $m$  — моляльная концентрация  $\text{HCl}$ , изменявшаяся от 0,1 до 0,001. Хлорсеребряные электроды готовились по способу, описанному в работе [11].

Хлористый водород получался добавлением концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в концентрированную  $\text{HCl}$ , насыщенную  $\text{NaCl}$  [12], и пропусканием через склянку с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и хлоридом кальция в кальциевую трубку.

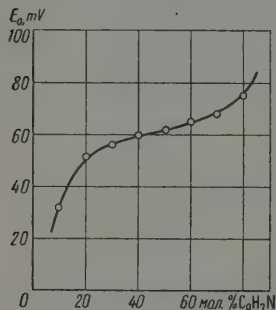


Рис. 5. Зависимость  $E_0$  водородно-хлорсеребряной цепи от соотношения хинолина и уксусной кислоты в смеси

На основании полученных данных, экстраполяция на нулевую концентрацию в системе дает координат  $E' - \sqrt{m}$ , где  $E' = E + 0,0083 \lg m$ , как это описано у И. А. Измайлова и Е. Ф. Исаевой [13], определялся нормальный потенциал  $E_0$  и построена кривая зависимости  $E_0$  от состава смеси. Как видно из рис. 5, характер кривой примерно такой же, как и при приращении элементов с переносом, что подтверждает отсутствие влияния диффузионного потенциала на форму изотерм э. д. с. — состав и дает нам основание считать, что эти изотермы отражают изменение протонной активности в системах, поскольку индикаторным служил электрод, обратимый к водородным ионам.

Как известно, изучаемые нами системы ранее многими методами физико-химического анализа, причем изотермы всех изученных свойств систем указывают на наличие химического взаимодействия между компонентами с образованием термически диссоциированных на компоненты соединений. Однако образующимся в системах соединениям различные авторы приписывают различный состав, и ни одно из этих соединений до сих пор не было выделено.

Полученные нами изотермы э. д. с. — состав, как видно из рис. 1 — для всех четырех систем однотипны и несколько отличаются лишь наклоном средней части кривых. Кривые эти не дают указаний на какое-либо определенное соединение между кислотой и основанием, на них нет явно выраженных точек перегиба. Диаграммы же  $\Delta E / \Delta c$  — состав, приведенные рядом с соответствующими изотермами э. д. с., имеют довольно положительный минимум, лежащий примерно между 20 и 50 мол. % амина. Таким образом и эти диаграммы указывают не на одно определенное соединение между кислотой и основанием, а, возможно, на целый ряд их.

Поскольку изотермы э. д. с. — состав отражают изменение протонной активности в системах, положение точки для ледяной уксусной кислоты на этих кривых указывает на высокую ее кислотность, быстро уменьшающуюся при прибавлении основания, Н. А. Изгарышев и С. А. Плетенко [14], измерявшие потенциалы водородного электрода в концентрированных



Состав смеси в мол. %	Уксусная кислота — анилин				Уксусная кислота — этиленгликоль				Уксусная кислота — кинолин				Уксусная кислота — пирридин			
	с водородным электродом		со стеклянным электродом		с водородным электродом		со стеклянным электродом		с водородным электродом		со стеклянным электродом		с водородным электродом		со стеклянным электродом	
	E, mV	$\Delta E/\Delta c$	E, mV	$\Delta E/\Delta c$	E, mV	$\Delta E/\Delta c$	E, mV	$\Delta E/\Delta c$	E, mV	$\Delta E/\Delta c$	E, mV	$\Delta E/\Delta c$	E, mV	$\Delta E/\Delta c$	E, mV	$\Delta E/\Delta c$
3	293	6,5	295	7,5	340	4,5	273	8,5	345	10,0	0	20,0	350	7,4	275	9,0
5	306	4,2	280	6,0	319	4,6	256	6,8	315	7,0	40	5,2	—	—	257	6,8
10	327	3,5	250	4,6	342	3,5	222	4,4	350	2,0	66	3,4	400	3,8	223	4,3
20	—	—	204	2,5	377	2,0	178	1,9	370	3,3	100	2,1	438	3,1	180	2,5
30	397	2,3	179	4,6	397	1,0	159	1,2	403	1,4	124	0,8	469	2,1	155	2,2
35	—	—	171	2,4	402	2,2	153	1,2	440	1,5	125	1,8	—	—	144	1,8
40	420	1,2	159	1,7	413	1,2	147	0,7	—	—	134	2,2	490	3,3	135	2,2
48	—	—	145	1,5	423	1,7	141	0,7	430	5,0	—	—	—	—	117	2,7
50	—	—	—	—	—	—	—	—	440	2,0	156	2,5	523	2,5	—	—
52	435	0,8	139	1,4	430	2,0	138	0,9	—	—	181	—	—	—	106	2,4
60	442	2,1	128	0,1	—	—	—	—	460	1,0	—	2,5	548	2,4	87	2,4
67	457	1,2	127	0,6	461	—	125	0,7	—	—	—	—	—	—	70	2,6
70	—	—	—	—	—	—	—	—	470	3,0	206	2,7	572	3,1	—	—
75	467	1,8	123	1,4	—	—	127	1,2	—	—	—	—	—	—	49	3,3
80	—	—	—	—	—	—	121	—	500	6,0	233	3,4	603	5,7	—	—
82	480	3,0	113	7,2	—	—	—	—	—	—	—	7,4	—	—	26	5,1
90	504	6,2	—	—	—	—	—	—	360	—	—	—	660	—	—15	10,4
95	535	—	62	—	—	—	—	—	—	—	304	—	—	—	—67	—

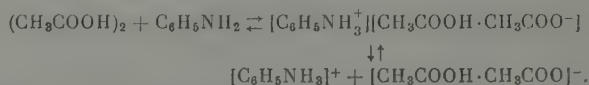
ных растворах уксусной кислоты, также отмечали, что прибавл воды или  $\text{CH}_3\text{COONa}$  уменьшает кислотность.

Объясняется это, по-видимому, тем, что, как известно, имеет место внутренняя ионизация димерных молекул кислоты [15].

Понижение же кислотности при прибавлении к кислоте аминов или же воды можно объяснить тем, что, как показали измерения Н. А. Излова, энергия протона в указанной кислоте примерно на 14 кал больше в воде, т. е. протон прочнее удерживается у воды, чем у уксусной кислоты. Поэтому прибавление амина сначала сильно уменьшает кислотность — подъем кривых сначала довольно крут.

Средняя часть полученных нами кривых, примерно от 20 до 80 мол, характеризуется отсутствием скачка у эквивалентной точки, который имеет место при прибавлении к сильной кислоте оснований, в результате резкого уменьшения протонной активности. Пологий средний участок кривых указывает на медленное, постепенное уменьшение протонной активности в системах.

Последнее обстоятельство хорошо согласуется с имеющимися в литературе, в частности в работах одного из нас [16] и в работе (2), схемами взаимодействия компонентов и диссоциации образующихся в системе соединений. Сущность этих реакций заключается в передаче протона кислоты к амину по следующей схеме:



Димерная молекула кислоты образует с анилином соединение, диссоциирующее на ион ацетония, вследствие чего протонная активность изменяется медленно, что и отражается постепенным подъемом кривых.

Тот факт, что для всех изучаемых систем мы получили совершенно однотипные кривые, указывает, что они, по-видимому, отражают один и тот же электрохимический процесс образования соединения и его диссоциации, идущий, очевидно, по одной и той же схеме при взаимодействии уксусной кислоты как с первичным, так и со вторичным и третичными аминами.

Таким образом изучение неводных ионогенных систем методом э. д. может служить ценным дополнением для характеристики изменения их кислотности в зависимости от состава смесей.

### Выводы

1. Измерена э. д. с. с водородным и стеклянным электродами четырех неводных систем, образованных уксусной кислотой с основаниями анилином, пиридином, этиланилином и хинолином. Изотермы э. д. состав для всех четырех систем однотипны.
2. Показано, что изучение подобных систем методом э. д. с. дает возможность проследить за изменением кислотности в зависимости от состава смесей.
3. Стеклянный электрод может быть применен для измерений в неводных средах основного характера.

Львовский медицинский  
институт

Поступил  
7.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Курпачов, Введение в физ.-хим. анализ, Изд-во АН СССР, стр. 82.
2. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, **10**, 495, 1937.
3. Б. П. Никольский, Ж. физ. химии, **27**, 724, 1953.
4. Н. А. Измайлов, Т. А. Бельгова, Ж. общ. химии, **8**, 1873, 1933.
5. Н. А. Измайлов, Т. Ф. Францевич-Заблудовская, Ж. химии, **15**, 283, 1945; **16**, 501, 1946.

- И. А. Измайлов, А. М. Александрова, Ж. общ. химии, 19, 1402, 1949; 20, 2127, 1950.
- Arno H. A. Heyn and Martha Bergin, J. Amer. Chem. Soc., 75, 5120, 1953.
- N. F. Hall, I. B. Conant, J. Amer. Chem. Soc., 49, 3047, 1927.
- Norris F. Hall, Tyrrel H. Werner, J. Amer. Chem. Soc., 50, 2367, 1928.
- C. K. Rull V. La-Mer, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2339, 1936.
- Ю. В. Карякин, Чистые хим. реактивы, Госхимиздат, М.—Л., 1947, стр. 283.
- И. А. Измайлов, Е. Ф. Иванова, Ж. физ. химии, 24, 1422, 1955; 24, 1614, 1955.
- N. A. Isgarischew, S. A. Pletenew, Z. Elektrochem, 36, 457, 1930.
- Frank E. Harris and Berni J. Alder, J. Chem. Phys., 21, 1306, 1953.
- С. П. Мискиджьян, Ж. физ. химии, 29, 855, 1955.
- П. С. Тутунджич, П. Пуганов, Гласник Хем. друштва, 20, 3, 1955.
- Ф. Н. Козленко, Ж. физ. химии, 33, 1866, 1959.

## INVESTIGATION OF BINARY NON-AQUEOUS LIQUID SYSTEMS BY THE EMF METHOD

### I. SYSTEMS COMPRISING ACETIC ACID AND AMINES

*F. N. Kozlenko and S. P. Miskidzhyan (L'vov)*

#### S u m m a r y

Emf measurements with the hydrogen and glass electrodes against the aqueous calomel electrode have been carried out for four non-aqueous systems formed by acetic acid and the bases: aniline, ethylaniline, pyridine and quinoline. The emf-composition curves are of the same nature for all four systems and are characterized by changes in dilution, as it has been shown that the diffusion potential does not affect the shape of the curves.

О ПРИРОДЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ГРАНИЦЕ  
РАСТВОР — ВОЗДУХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ПЛЕНОК КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ

М. А. Герович

В наших работах [1, 2], посвященных исследованию электрических свойств пленок конденсированных ароматических углеводородов (фенатрена, антрацена, хризена и других) на поверхности растворов неорганических солей и чистой воды, было показано, что в тех случаях, когда имеет место распространение этих углеводородов с образованием тонких полимолекулярных слоев, обнаруживалось возникновение положительного значения потенциала на границе раствор — воздух. Найденная зависимость величины поверхностного потенциала полисила от концентрации и валентности катиона раствора-подкладки позволила предположить, что эффект распространения и возникновения положительного заряда связан с адсорпцией катионов соли и ионов водорода воды и поляризацией молекул полярного соединения. Можно также представить, что в результате взаимодействия в поверхностном слое катионов соли и молекул ароматического углеводорода происходит уменьшение поверхностной энергии на границе раздела фаз, способствующее распространению их на этой границе. Это объяснение нашло свое подтверждение при исследовании поведения ароматических углеводородов на границе ртуть — раствор, выполненном методом снятия электрокапиллярных кривых [3, 4].

Результаты этого исследования показали, что обнаруженная на положительно заряженной поверхности ртути преимущественная адсорбция ароматических углеводородов обусловлена взаимодействием между  $\pi$ -электронами ароматического кольца и положительными зарядами поверхности металла. Близким к нашему случаю примером является протекание в объеме раствора взаимодействие между ароматическими углеводородами и ионами серебра, которое, как показано в работе [5], приводит к образованию молекулярных комплексов типа  $AgAr^+$ .

Рассматривая с точки зрения этих представлений поведение конденсированных ароматических соединений на границе раствор — воздух, можно предположить, что возникающий при распространении последний электрический эффект имеет такую же природу, как электрический адсорбционный эффект на границе ртуть — раствор, т. е. обусловлен взаимодействием между  $\pi$ -электронами ароматических углеводородов и катионами раствора соли или ионами водорода молекул воды.

В связи с этим нам представлялось интересным исследовать поведение конденсированных ароматических углеводородов на поверхности растворов, содержащих ионы серебра. При этом можно было бы ожидать, что при переходе от чистой воды к таким растворам нанесение ароматических углеводородов вызовет значительное повышение величины положительного потенциала. Настоящая работа предпринята с целью подтверждения такого предположения.

## Экспериментальная часть

Поставленные для решения этой задачи опыты заключались в измерении поверхностного потенциала раствора азотнокислого серебра различной концентрации и некоторых других солей при нанесении на их поверхность растворенных в бензоле антрацена и хризена. С целью сопоставления были измерены электрические эффекты при нанесении на эти растворы алифатического углеводорода триакоктана  $C_{30}H_{62}$ .

Измерение поверхностного потенциала производилось по методу реактивного зонда, предложенному Гюйо [6] и А. Н. Фрумкиным [7]. Методика измерения и установка описаны в предыдущей работе [2]. При нанесении вещества как ароматические углеводороды, так и неорганические соли были предварительно тщательно очищены. Индивидуальный триакоктан был получен электролизом спиртового раствора пальмитинового калия (синтез Кольбе) и очищен последующей перекристаллизацией и перегонкой и вакууме. Температура плавления его была  $65,5^{\circ}\text{C}$ . Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Причины поверхностных потенциалов пленок антрацена и хризена на растворах, содержащих ионы серебра и ртути

Раствор-подложка	Концентрация, $N$	Антрацен		Хризен	
		Пов. потенциал, $mV$	Толщина слоя, $\text{\AA}$	Пов. потенциал, $mV$	Толщина слоя, $\text{\AA}$
вода	—	85	260	114	220
$O_3$	0,1	90	260	120	210
$NO_3$	0,01	—	—	155	180
$NO_3$	0,05	183	240	—	—
$NO_3$	0,1	240	240	170	180
$NO_3$	1,0	340	220	—	—
$K_2(ClO_4)_2$	$2 \cdot 10^{-4}$	100	—	—	—
$K_2(ClO_4)_2$	0,01	150	—	—	—
$HClO_4$	5,0	145	220	—	—
$HClO_4$	10,0	260	190	—	—

Приведенные в таблице значения поверхностного потенциала представляют предельные изменения разности потенциалов на границе раствор — воздух при нанесении вещества, образующего пленку, на поверхность исследуемого раствора до ее насыщения.

Данные таблицы показывают, что при переходе от чистой воды к разбавленным растворам азотнокислого серебра происходит заметный рост потенциала пленки антрацена, который по мере повышения концентрации ионов серебра в растворе увеличивается, достигая постоянного значения ( $40\text{ mV}$ ) при концентрации раствора азотнокислого серебра, приблизительно равной  $1,0\text{ N}$ . Качественно аналогичная зависимость потенциала от концентрации ионов серебра наблюдается также при нанесении пленок хризена, однако величины повышения потенциала в этом случае оказываются значительно меньшими. Относительно большие повышения поверхностного потенциала получены также при нанесении пленок антрацена на разбавленные растворы перхлората ртути.

Сопоставление значений повышения поверхностного потенциала  $\Delta\phi$  при нанесении антрацена на растворы различных солей относительно потенциала чистой воды, принятого за нуль, показывает, что ионы серебра и ртути вызывают аномально высокие электрические эффекты.

Значительный рост положительного потенциала обнаруживается также при нанесении антрацена на концентрированные растворы кислот и,



как видно из данных табл. 1, на 10 N растворе хлорной кислоты поверхностный потенциал достигает 260 mV. Однако при этом следует иметь в виду, что этот эффект частично может быть обусловлен снижением вытеснения, вызванного адсорбцией аниона, отрицательного значения потенциала этого раствора на границе с воздухом, при образовании на ней пленки ароматического углеводорода.

С целью подтверждения того, что наблюдаемое повышение поверхностного потенциала пленок антрацена при переходе от чистой воды к раствору азотнокислого серебра вызвано исключительно ионами серебра, была исследована обратимость этого эффекта относительно концентрации последних. Это было выполнено на приборе, описанном в [8] следующим образом: под нанесенной на поверхности чистой воды пленкой антрацена введением концентрированного раствора азотнокислого серебра

Таблица 2

Сравнение величин  $\Delta\mathcal{E}$  для растворов различных солей (пленка антрацена)

Раствор соли	Концентрация, N	$\Delta\mathcal{E}$ , mV
Вода	—	0
$\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$	0,01	65
$\text{AgNO}_3$	0,1	155
$\text{KNO}_3$	0,1	5
$\text{CuSO}_4$	0,1	22

Таблица 3

Величины поверхностного потенциала пленки триакоктана на растворах азотнокислого серебра

Раствор-подкладка	Концентрация, N	Поверхностный потенциал, mV
Вода	—	2
$\text{AgNO}_3$	0,1	12
$\text{AgNO}_3$	1,0	25

создавалась определенная концентрация ионов серебра, и измерялось вызванное этим изменение поверхностного потенциала. Затем постепенным отбором раствора и введением такого же количества воды раствор под пленкой разбавлялся, и вновь определялось изменение потенциала. Результаты этих определений показывают, что при введении под пленку антрацена ионов серебра происходит резкий рост поверхностного потенциала, в то время как следующее за этим разбавление раствора азотнокислого серебра вызывает его падение до значений, приблизительно но соответствующих установившейся концентрации азотнокислого серебра. Дополнительное введение ионов серебра под пленку вновь вызывает рост поверхностного потенциала. Расхождение в величинах потенциала, измеренных в этих опытах и при непосредственном нанесении антрацена на растворы одинаковой концентрации ионов серебра, достигающие 10—15%, связаны, очевидно, со снижением потенциала вследствие частичного разрушения полислоя при перемешивании раствора под ним.

Таким образом сопоставление полученных в настоящей работе данных с результатами исследования объемной реакции между ионами серебра и ароматическими углеводородами [6], а также адсорбционного поведения последних на границе раствор—ртуть [4] позволяет предположить, что в основе возникающего при распространении на водных растворах солей конденсированных ароматических углеводородов эффекта лежит взаимодействие между  $\pi$ -электронами бензольных ядер и положительными зарядами ионов в растворе. В согласии с выводами работы [5] мы представляем себе, что такое взаимодействие может сопровождаться частичным переходом заряда катиона на ароматическое ядро.

Подтверждением справедливости высказанного предположения могут служить данные табл. 3, показывающие, что нанесение алифатического не обладающего  $\pi$ -электронами, углеводорода триакоктана на поверхность раствора, содержащего ионы серебра, не вызывает существенного повы-

поверхностного потенциала на этой границе. Небольшой наблюдаемый эффект, вероятно, в значительной степени вызван снижением обусловленного адсорбцией иона  $\text{NO}_3^-$  отрицательного потенциала исходного раствора при нанесении пленки.

Другим убедительным доводом в пользу этого предположения является наблюдаемое и описанное выше явление обратимости электрического эффекта относительно концентрации ионов серебра в растворе.

В заключение приношу глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкин за обсуждение результатов настоящей работы.

### Выводы

1. Измерены поверхностные потенциалы полимолекулярных пленок конденсированных ароматических углеводородов — антрацена и хризена — на поверхности водных растворов азотнокислого серебра и некоторых других неорганических солей и кислот.
2. Показано, что на растворах, содержащих ионы серебра и одновалентной ртути, возникают anomalously высокие значения поверхностного потенциала этих пленок.
3. На основании анализа полученных результатов высказано предположение, что возникающие при нанесении на поверхность исследованных растворов ароматических углеводородов адсорбционные и электрические эффекты обусловлены взаимодействием между  $\pi$ -электронами ароматических углеводородов и положительными зарядами катионов.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
5.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- М. Герович, В. Смирнова и М. Тетерина, Докл. АН СССР, 81, 249, 1951.  
М. А. Герович и О. Г. Ольман, Ж. физ. химии, 28, 19, 1954.  
М. А. Герович, Докл. АН СССР, 91, 543, 1954.  
М. А. Герович, Докл. АН СССР, 105, 1287, 1955.  
L. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3644, 1949.  
Guillot, Ann. phys., (10), 2, 504, 1924.  
А. Фрумкин, Z. phys. Chem, 111, 190, 1924.  
М. А. Герович, Р. И. Каганович, И. Ф. Резник, Ж. физ. химии, 25, 1198, 1951.

### ON THE NATURE OF THE ELECTRICAL EFFECT AT THE SOLUTION — AIR INTERFACE CAUSED BY THE FORMATION OF POLYMOLECULAR CONDENSED AROMATIC HYDROCARBON FILMS

**M. A. Gerovich** (Moscow)

#### Summary

The surface potentials of polymolecular films of condensed aromatic hydrocarbons (anthracene and chrysene) on the surfaces of silver nitrate and some other solutions of inorganic salts and acids have been determined. An anomalously high potential has been shown to arise for films on solutions containing silver and univalent mercury ions. From an analysis of the data obtained it has been suggested that the adsorption and electrical effects arising on deposition of aromatic hydrocarbons on the solution surfaces are due to interaction between the  $\pi$ -electrons of the hydrocarbons and the positive charges of the cations.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СУЛЬФАТА КАЛИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ  
КИСЛОРОДА ПЯТИОКСИ ВАНАДИЯ

Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков и И. Н. Соколов

Активность окисных катализаторов в известной мере может характеризоваться подвижностью кислородных атомов, которую можно оценить по скорости изотопного обмена с кислородом газовой фазы. В промышленности широко применяются катализаторы на основе пятиокиси ванадия. Поскольку активные ванадиевые катализаторы содержат наряду с пятиокисью ванадия соединения щелочных металлов, представляло интерес изучить влияние добавок сульфата калия на подвижность кислорода пятиокиси ванадия.

Изотопный обмен пятиокиси ванадия с молекулярным кислородом и водяным паром исследовался раньше [1]. В той же работе приведен литературный обзор по данному вопросу и даны краткие выводы из предварительного исследования влияния добавок сульфата калия к пятиокиси ванадия на скорость изотопного обмена: качественно было установлено, что добавки повышают скорость изотопного обмена. Целью настоящей работы явилось количественное исследование этого эффекта.

## Экспериментальная часть

Исследование изотопного обмена проводилось на следующих препаратах:

1. Пятиокись ванадия марки «ч. д. а», таблетированная и прогретая в токе кислорода в течение 8 час. при  $550^{\circ}\text{C}$ . Удельная поверхность препарата, измеренная методом низкотемпературной адсорбции, равнялась  $2\text{ м}^2/\text{г}$ .

2. Препарат состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{ K}_2\text{SO}_4$ , полученный сплавлением в платиновом тигле при  $550^{\circ}\text{C}$  пятиокиси ванадия и сульфата калия при молярном соотношении 1 : 0,5, после охлаждения расплав растирался в агатовой ступке и таблетировался. Этот препарат был получен в виде трех параллельных образцов. Удельная поверхность всех образцов оказалась равной примерно  $2\text{ м}^2/\text{г}$ .

3. Препарат состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , полученный аналогичным предыдущему методом при молярном соотношении компонентов 1 : 1. Удельная поверхность равнялась около  $1\text{ м}^2/\text{г}$ .

Перед проведением обмена исследуемые препараты тренировались при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 6 час. под вакуумом. Остаточное давление после тренировки составляло  $3\text{--}4,5 \cdot 10^{-4}\text{ мм рт. ст.}$

Исследуемые препараты подвергались изотопному обмену с молекулярным кислородом, полученным электролизом воды, обогащенной тяжелым изотопом кислорода  $\text{O}^{18}$ . Концентрация  $\text{O}^{18}$  в применяемом кислороде составляла 5,6%.

Обмен проводился на циркуляционной установке, аналогичной описанной ранее [2], при варьировании температуры, давления кислорода, соотношения количеств кислорода в окисле и в газе  $\lambda$ . Условия проведения опытов представлены в таблице.

## Скорость обмена различных ванадиевых препаратов с молекулярным кислородом

№ опыта	Препарат	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$R \cdot 10^3, \text{ г/м}^2 \text{ час}$
9	$\text{V}_2\text{O}_5$	400	21,4	40	
10	$\text{V}_2\text{O}_5$	480	21,4	40	0,13
11	$\text{V}_2\text{O}_5$	480	3,58	40	0,21
17	$\text{V}_2\text{O}_5$	480	3,58	240	0,42
8	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	350	24,2	40	0,05
5	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	400	24,2	40	0,30
7	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	400	24,2	40	0,30
4	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	400	3,82	40	0,46
6	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	400	3,88	40	0,46
3	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	400	3,96	240	0,91
19	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	440	4,03	42	1,19
18	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	440	4,03	252	5,54
12	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	480	24,2	42	4,48
14	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	480	24,2	42	4,48
13	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	480	4,03	42	3,82
15	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$	480	4,03	252	16,30
16	$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	480	24,2	42	0,32

В данной работе в качестве характеристики обмена принята доля обмена

$$F = \frac{c_0 - c}{c_0 - c_\infty}, \quad (1)$$

$c_0$  — начальная концентрация  $\text{O}^{18}$  в газе;  $c$  — текущая концентрация в газе;  $c_\infty$  — равновесная концентрация  $\text{O}^{18}$ .

$$c_\infty = \frac{c_0 + 0,2\lambda}{\lambda + 1} \text{ — равновесная концентрация } \text{O}^{18}.$$

Обмен между молекулярным кислородом и препаратом состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$ . Обмен препарата состава

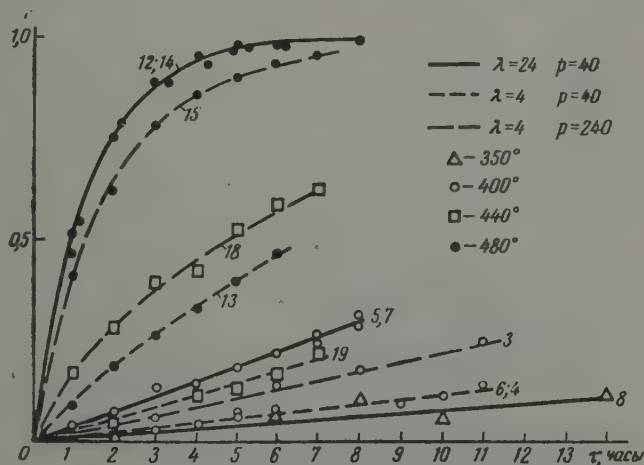


Рис. 1. Обмен между молекулярным кислородом и препаратом состава  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$ . Нумерация соответствует номерам опытов в таблице

$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$  изучался в пределах температур от  $350$  до  $480^\circ\text{C}$  и при изменении в шесть раз давления кислорода и величины  $\lambda$ . Результаты исследования в виде зависимости доли обмена  $F$  от времени  $\tau$  представлены

на рис. 1. Из рисунка видно, что обмен наблюдался при всех исследованных температурах. Доля обмена при давлении 40 мм рт. ст. и  $\lambda = 6$  час. составила 5% при 350°, 22% при 400° и 98% при 480°. Опыты проведенные при разных давлениях, показали, что при прочих равных условиях доля обмена увеличивается с ростом давления. Так, при 40 мм рт. ст. и  $\lambda = 4$  доля обмена, равная за 6 час. при  $p = 42$  мм рт. ст. 18%, увеличилась при  $p = 252$  мм рт. ст. до 57%, а при 480° то же изменение дав-

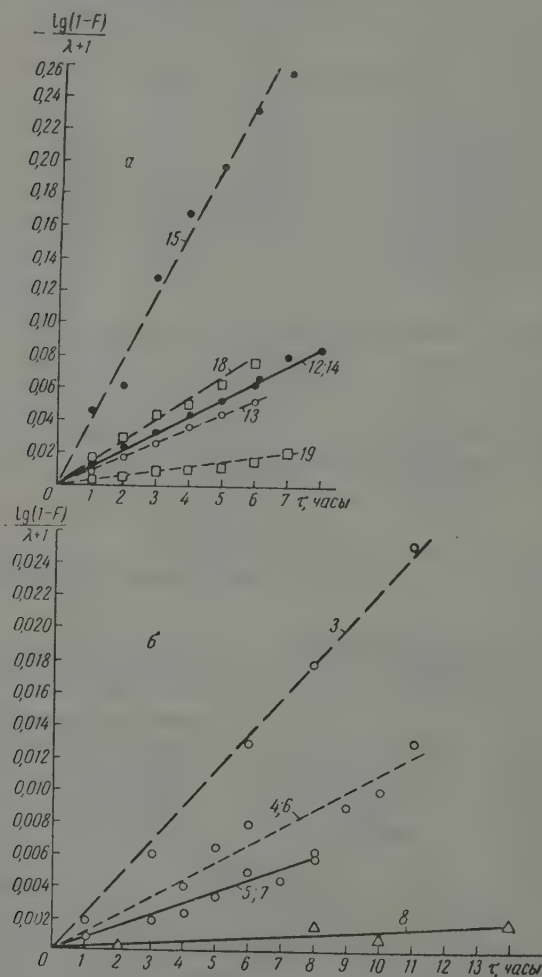


Рис. 2. Кинетика первого порядка при обмене между  $V_2O_5-0,5K_2SO_4$  и  $O_2$ . Нумерация соответствует опытам в таблице. а и б — разные серии опытов

ния увеличило долю обмена от 47% до 93%. Но доля обмена  $F$  сильно зависит также от величины  $\lambda$ : чем больше величина  $\lambda$ , т. е. чем больше кислорода в окисле по сравнению с газом (тяжелым изотопом обогащен газ), тем большая степень обмена достигается за то же время. Например, при 400° доля обмена за 6 час. равна 10% при  $\lambda = 4$  и 22% при  $\lambda = 24$ , а при



она равна 47 и 98% соответственно. Поскольку доля обмена явным образом зависит от соотношения количеств кислорода в обменивающихся компонентах, она не может служить для сравнительной характеристики обмена.

Кинетика процесса обмена. Обработка полученных результатов показала, что обмен хорошо описывается уравнением первого порядка

$$-\ln(1-F) = RS \frac{n_r + n_t}{n_r n_t} \tau, \quad (2)$$

где после некоторых преобразований можно записать как

$$-\frac{\lg(1-F)}{\lambda + 1} = 0,43 RS_{\text{уд}} \frac{a}{n_t} \tau = k\tau, \quad (3)$$

$F$  — доля обмена;  $R$  — скорость обмена, не зависящая от изотопного состава,  $\text{г}/\text{м}^2 \text{ час}$ ;  $S$  — общая поверхность твердого тела,  $\text{м}^2$ ;  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  $a$  — навеска твердого тела, граммы;  $n_t$  — количество кислорода в твердом теле, грамм;  $n_r$  — количество кислорода в газе, граммы;  $\lambda = n_r/n_t$ ;  $\tau$  — время обмена, часы;  $k$  — наблюдаемая константа скорости,  $\text{час}^{-1}$ . При расчете величины  $n_t$  учитывали весь кислород, как кислород пятиокси ванадия, так и кислород сульфата калия.

Из рис. 2 видно, что все экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые в координатах  $-(1-F)/\lambda + 1 - \tau$ . По тангенсу угла наклона прямых с учетом постоянных рассчитывались величины  $R$  в  $\text{г}/\text{м}^2 \text{ час}$ , приведенные в таблице. Величина  $R$  не зависит от соотношения количества кислорода

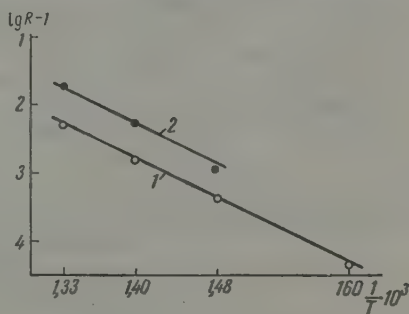


Рис. 3. Зависимость  $\lg R$  от  $1/T$  для обмена между  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$  и  $O_2$ : 1 —  $p = 40$ ; 2 —  $p = 240$  мм рт. ст.

в окисле и газе и является хорошей характеристикой для сравнения обмена при различных температурах и давлениях.

Энергия активации процесса обмена. На основании величин  $R$ , полученных при разных температурах, рассчитывалась энергия активации процесса обмена препарата  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$  с молекулярным кислородом. Она оказалась равной  $E = 33\,000$  кал/моль. Зависимость  $\lg R$  от  $1/T$  приведена на рис. 3.

Зависимость скорости обмена от давления. Данные таблицы видно, что скорость обмена растет с увеличением давления. При постоянной температуре  $R = R_0 p^a$ . На основании экспериментальных данных показатель степени был рассчитан равным  $0,55 \pm 0,13$ . Эта величина является средней из данных, полученных при различных температурах. При расчете  $a$  при  $400^\circ$  принято значение  $a = 0,30$  как более точное.

Обмен между молекулярным кислородом и препаратом состава  $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$ . В целях выяснения влияния количества сульфата калия, добавленного к пятиокиси ванадия, было проведено исследование обмена с молекулярным кислородом препарата, содержащего равные молярные доли обоих компонентов. Результаты опыта в виде кривых зависимости доли обмена  $F$  от времени и величины  $-(1-F)/\lambda + 1$  от времени представлены на рис. 4 и 5 (опыт 16). Как видно из рис. 5, обмен этого препарата также хорошо описывается уравнением первого порядка. Величина  $R$  при  $480^\circ$  и давлении 42 мм рт. ст. для препарата

рата состава  $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$  равна  $0,32 \text{ г/м}^2 \text{ час}$ , т. е., примерно в 13 меньше соответствующей величины для препарата, содержащего 0,5 моль сульфата калия на моль пятиокиси ванадия.

Обмен между молекулярным кислородом и чистой пятиокисью ванадия. Как уже упоминалось, обмен пятиокиси ванадия с молекулярным кислородом исследовался в раб [1]. В настоящей работе было поставлено дополнительное исследование этого обмена в условиях, аналогичных условиям проведения опытов обмену препаратов пятиокиси ванадия с добавками сульфата калия, т. е. при большей чувствительности, достигнутой путем увеличения величины

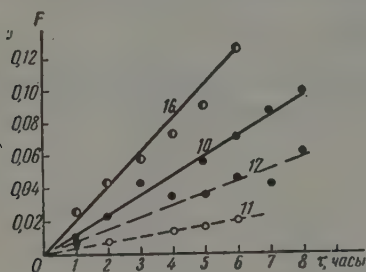


Рис. 4

Рис. 4. Обмен между молекулярным кислородом и препаратом состава  $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$  (опыт 16) и между молекулярным кислородом и  $V_2O_5$  (опыты 10, 11 и 17). Нумерация соответствует таблице

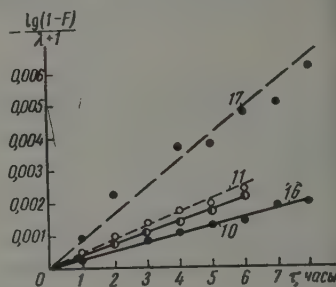


Рис. 5

Рис. 5. Кинетика первого порядка при обмене  $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$  и  $V_2O_5$  с молекулярным кислородом. Нумерация соответствует таблице

а также проверена зависимость скорости обмена от давления кислорода. Как и раньше, обмен при  $400^\circ$  не был обнаружен, несмотря на увеличение чувствительности эксперимента. Результаты обмена при  $480^\circ$  представлены в виде графиков зависимости  $F$  от  $\tau$  (рис. 4) и  $\lg(1-F)/(\lambda+1)$  от  $\tau$  (рис. 5). Значения величин  $R$  для соответствующих опытов приведены в таблице. В опытах, проведенных в одинаковых условиях, скорость обмена чистой пятиокисью ванадия оказалась в 2,5 раза меньше скорости обмена препарата  $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$  и в 32 раза меньше скорости обмена препарата  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$ .

Для чистой пятиокиси ванадия также была обнаружена зависимость скорости обмена от давления кислорода. Увеличение давления в шесть раз привело к увеличению скорости обмена примерно в 2,5 раза, если брать значение  $R$  при 40 мм рт. ст. как среднее из 0,13 и 0,21 (см. таблицу) и больше чем в три раза, если принимать  $R = 0,13$  как более точное. Таким образом, скорость обмена пятиокиси ванадия пропорциональна давлению кислорода в степени 0,5 или 0,65. В работе [3] при изменении давления в пределах от 100 до 300 мм рт. ст. не было замечено изменения скорости, по-видимому, это связано с малыми пределами изменения давления.

### Обсуждение результатов

Проведенные опыты показали, что введение сульфата калия в препарат окис ванадия увеличивает подвижность атомов кислорода. Обмен препаратов с добавками сульфата калия заметен при более низких температурах, чем обмен чистой пятиокиси ванадия. Так, обмен препарата состава  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$  наблюдался уже при  $350^\circ C$ , в то время как чистая пятиокись ванадия начинает с заметной скоростью обменивать свой кислород

ко при 450° С. Сульфат калия не обменивается с кислородом даже при 450° С. При одинаковых условиях скорость обмена препарата с добавкой моля сульфата калия много больше скорости обмена чистой пятиокиси ванадия.

Обмен всех исследуемых препаратов хорошо описывается уравнением первого порядка. Вывод уравнения (2) предполагает равноценность всех молей кислорода в твердом теле, поэтому применимость его характеризует, что скорость обмена не лимитируется диффузией кислорода в решетке твердого тела, а определяется только обменом на поверхности. Интересен тот факт, что в обмене принимают участие все атомы кислорода твердого тела как кислород пятиокиси ванадия, так и кислород сульфата калия. По-видимому, здесь образуется новое химическое соединение между пятиокисью ванадия и сульфатом калия, в котором кислород более подвижен, чем в исходных компонентах. Имеется указание [4] на то, что в системе пятиокись ванадия — сульфат калия образуется химическое соединение, причем состав этого соединения лежит весьма близко от отношения 1:1 в сторону, более богатой  $V_2O_5$ . В наших опытах наибольшей активностью обладал препарат состава  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$ . Полученные результаты, по-видимому, можно объяснить образованием в системе пятиокиси ванадия — сульфат калия нового химического соединения состава  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$  более активного, чем  $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$ .

В работе была предпринята попытка сопоставить какие-либо другие свойства исследуемых препаратов. В качестве такого свойства была выбрана электропроводность. Проведенные измерения электропроводности показали, что имеется соответствие между электропроводностью и скоростью обмена с молекулярным кислородом, т. е. наибольшей электропроводностью обладал препарат состава  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$ , а наименьшей — чистая пятиокись ванадия.

### Выводы

1. Исследован изотопный обмен с молекулярным кислородом препаратов чистой пятиокиси ванадия и пятиокиси ванадия с добавками сульфата калия в количестве 0,5 и 1 моль/моль пятиокиси ванадия.
2. Введение сульфата калия увеличивает подвижность кислорода в пятиокиси ванадия. Максимальной активностью обладал препарат состава  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$ .
3. В обмене участвует весь кислород препарата  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$  как кислород пятиокиси, так и кислород сульфата калия.
4. Кинетика процесса обмена препаратов пятиокиси ванадия с добавками сульфата калия, как и чистой пятиокиси ванадия, описывается уравнением первого порядка. Внутренняя диффузия кислорода в решетке окисла протекает с большой скоростью и не тормозит обмена на поверхности.
5. Энергия активации процесса обмена  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$  с молекулярным кислородом равна 33 ккал/моль.
6. Скорость обмена зависит от давления кислорода. Скорость обмена пятиокиси ванадия пропорциональна давлению кислорода в степени 0,6, а скорость обмена препарата  $V_2O_5 \cdot 0,5K_2SO_4$  пропорциональна давлению кислорода в степени 0,75.
7. Имеется соответствие между скоростью обмена с молекулярным кислородом и электропроводностью препаратов.

Химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева  
Москва

Поступила  
5.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, З. Л. Крылова, В. В. Поповский, Изв. высш. уч. зав., Химия и хим. технология, 1, 12, 1958.  
Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков, Ж. физ. химии, 29, 455, 1955.  
W. C. Samelson, A. Farkas, L. M. Litiz, J. Phys. chem. 57, 229, 1953.  
Г. К. Боресков, В. В. Илларионов, Р. П. Озеров, Е. В. Кильдишева, Ж. общ. химии, 24, 23, 1954.

## THE EFFECT OF POTASSIUM SULFATE ADDITIONS ON THE LABILITY OF VANADIUM PENTOXIDE OXYGEN

*L. A. Kasatkina, G. K. Boreskov and P. N. Sokolov (Moscow)*

## Summary

A study has been made of isotopic exchange between molecular oxygen and vanadium pentoxide, both pure and with potassium sulfate additions amounting to 0.5 *M* mole vanadium pentoxide. The addition of potassium sulfate increases the lability of oxygen in vanadium pentoxide. Maximum activity is manifested by a compound of the composition  $V_2O_5 \cdot 0.5K_2SO_4$ . The entire oxygen of the compound, both of the pentoxide and of the sulfate, participates in the exchange. The exchange reaction obeys first order kinetics. The internal diffusion of the oxygen within the lattice takes place at greater rate and does not hinder the exchange at the surface. The activation energy of the exchange reaction is 33 kcal/mole. The rate of exchange depends upon the oxygen pressure. For vanadium pentoxide it is proportional to the pressure with a power of 0.5—0.6, for the compound  $V_2O_5 \cdot 0.5K_2SO_4$  with a power of 0.75. A dependence exists between the rate of exchange and the electroconductivity of the compounds.

---



## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

I. СИСТЕМА  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ *М. Ф. Лантратов и О. Ф. Моисеева*

Исследованиями [1—8] электропроводности бинарных систем, состоящих из расплавленных солей (растворы расплавленных солей), было показано, что на изотермах удельной электропроводности наблюдаются минимумы во всех случаях, когда компоненты образуют конгруентно или неконгруентно плавящиеся соединения. Однако в работе [7] при исследовании удельной электропроводности бинарных систем нитрата свинца с нитратами калия, рубидия и серебра были получены изотермы удельной электропроводности без каких-либо замечательных точек, хотя во всех трех системах имеет место образование устойчивых соединений. Система  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  характеризуется существованием двух соединений [9—11]:  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$  (или  $\text{K}\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ ), плавящегося конгруентно при  $450^\circ$ , и  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$  (или  $\text{K}_2\text{PbCl}_4$ ), плавящегося неконгруентно при  $450^\circ \text{C}$ .

В работе [12] было проведено электрохимическое исследование поведения растворов расплавленных  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  в интервале температур от  $0$  до  $700^\circ \text{C}$ . Было установлено, что в этих растворах даже при  $700^\circ \text{C}$  наблюдаются большие отрицательные отклонения активности компонентов от мольной доли. Такое поведение объяснено существованием в расплавленном состоянии комплексных ионов, в которых катион свинца является комплексообразователем.

В связи с этим представляло интерес исследовать в широкой области составов и температур удельную электропроводность системы  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ . Электропроводность системы  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  была исследована Н. М. Тарасовой [8] в интервале концентраций от  $0$  до  $35$  мол. %  $\text{KCl}$  при температурах от  $460$  до  $520^\circ$ , при этом был обнаружен минимум электропроводности при  $20,5$  мол. %  $\text{KCl}$ . Далее, в работе [13] была измерена удельная электропроводность в этой системе в интервале температур  $560 - 800^\circ \text{C}$ . Их данные существенно отличаются от данных Н. М. Тарасовой [8].

В настоящей работе проведено исследование электропроводности системы  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  в области концентраций от  $0$  до  $100$  мол. %  $\text{KCl}$  и в интервале температур от  $425$  до  $800^\circ \text{C}$ .

## Экспериментальная часть

**Методика.** Измерения электропроводности производились на установке, бронированной по схеме усовершенствованного моста на переменном токе (рис. 1). Теория работы моста достаточно подробно рассмотрена в литературе [14, 15].

Источником переменного тока служил генератор ЭГ-10. Измерения производились при частоте  $1000 - 3000$  колеб./сек. В качестве индикатора равновесия моста был применен электронный осциллограф ЭО-7. Следует отметить простоту работы при использовании в качестве указателя равновесия моста электронного осциллографа. Реорд  $AB$  состоял из двух катушек  $A$  и  $B$ , на каждой из которых было намотано бифирирно по  $4,5$  м марганциновой проволоки, и линейки с натянутой на ней марганциновой проволокой, длиной  $1$  м. Наша схема позволяла производить измерения с точностью  $0,2 - 0,3\%$ .

Все соединения в схеме были выполнены бронированным кабелем, наружная металлическая оболочка которого заземлялась, заземлялись также генератор и осциллограф.



Измерительная ячейка представлена на рис. 2. При измерении были применены кварцевые сосуды вертикального типа с длиной капилляров от 30 до 50 мм и диаметром 0,8–1,2 мм. Емкость сосуда колебалась в зависимости от диаметра и длины капилляра от 300 до 340, а измеряемое сопротивление различных составов от 150 до 320  $\Omega$ . Удельная электропроводность рассчитывалась делением постоянной сосуда на измеренное при данной температуре сопротивление. Емкость сосуда определялась по электропроводности 30%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и расплавленных солей:  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{KCl}$ .

Сосуд закреплялся на специальном штативе, позволяющем перемещать его в вертикальном и горизонтальном направлениях и фиксировать одно и то же поло-

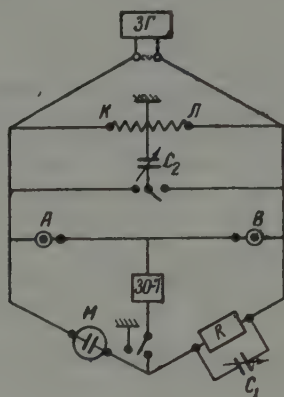


Рис. 1

Рис. 1. Схема установки для измерения электропроводности

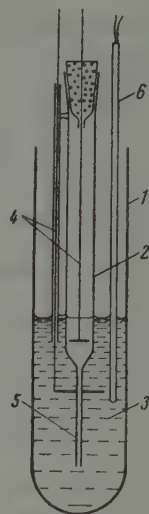


Рис. 2

Рис. 2. Сосуд для измерения электропроводности: 1 — кварцевая пробирка; 2 — кварцевый сосуд; 3 — расплав; 4 — платиновые электроды; 5 — капилляр и 6 — термомпара

жение в пробирке с расплавом. В ту же пробирку погружалась платино-платиновая термомпара. Изменение температуры по высоте слоя электролита не превышало 0,1–0,2%.

Измерения производились политермически; скорость охлаждения и нагревания была не более 3–5° в минуту. Данные, полученные при нагревании расплава и при его охлаждении, практически совпадали.

### Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены результаты измерений удельной электропроводности системы  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  в интервале температур от 425 до 800°С. В рис. 3 наши данные для удельной электропроводности чистого  $\text{PbCl}_2$  при различных температурах сопоставлены с данными других исследователей [8, 13, 16, 17]. Все значения хорошо согласуются между собой. Удельная электропроводность  $\text{PbCl}_2$  прямолинейно зависит от температуры в интервале 500–600°С, при температурах 600–650°С имеет место перегиб на кривой. Такой ход изменения удельной электропроводности хлористого свинца с температурой связан с изменением структуры расплавленного  $\text{PbCl}_2$ . При увеличении температуры происходит диссоциация автокомплексов  $(\text{PbPbCl}_4)_x$  или  $(\text{PbCl}_2)_x$  на простые ионы, и электропроводность резко растет (абсолютный температурный коэффициент электропроводности  $\alpha = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1} = 4,4 \cdot 10^{-3}$ ). При температурах 600–650°С этот процесс, по-видимому, заканчивается, и электропроводность начинает увеличиваться с температурой в меньшей мере ( $\alpha = 3,6 \cdot 10^{-3}$  при 625–650° и  $\alpha = 3,4 \cdot 10^{-3}$  при 650–700°С).

Удельная электропроводность системы  $\text{PbCl}_2\text{—KCl}$

Молярная доля $\text{KCl}$	425°	450°	475°	500°	525°	550°	575°	600°	625°	650°	675°	700°	725°	750°	775°	800°
0,0	—	—	—	1,461	1,570	1,696	1,819	1,931	2,040	2,13	—	—	—	—	—	—
0,10	—	—	—	1,414	1,570	1,645	1,764	1,868	1,976	2,086	—	—	—	—	—	—
0,15	1,078	1,176	1,292	1,401	1,507	1,609	1,710	1,807	1,907	2,018	2,119	—	—	—	—	—
0,1807	1,020	1,113	1,220	1,334	1,447	1,553	1,661	1,752	1,848	1,944	2,033	—	—	—	—	—
0,20	1,045	1,142	1,239	1,345	1,459	1,558	1,643	1,723	1,817	1,913	1,999	—	—	—	—	—
0,23	1,045	1,132	1,234	1,342	1,447	1,535	1,619	1,697	1,784	1,874	1,953	—	—	—	—	—
0,33	0,973	1,052	1,146	1,242	1,344	1,429	1,502	1,577	1,661	1,747	1,827	1,912	—	—	—	—
0,40	0,856	1,034	1,117	1,205	1,281	1,364	1,443	1,515	1,596	1,684	1,762	—	—	—	—	—
0,5	—	0,937	1,023	1,106	1,191	1,273	1,350	1,417	1,494	1,572	1,645	1,716	—	—	—	—
0,5833	—	—	—	1,062	1,135	1,208	1,282	1,352	1,427	1,509	1,582	1,654	1,729	—	—	—
0,70	—	—	—	1,038	1,112	1,174	1,237	1,306	1,388	1,467	1,546	1,624	1,697	—	—	—
0,75	—	—	—	1,080	1,140	1,200	1,262	1,323	1,399	1,479	1,560	1,638	1,706	—	—	—
0,80	—	—	—	(1,110)	1,170	1,230	1,290	1,350	1,430	1,519	1,595	1,670	—	—	—	—
0,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,640	1,682	1,821	1,849	1,878	1,946
0,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,802	1,888	1,945	1,968	2,062
1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

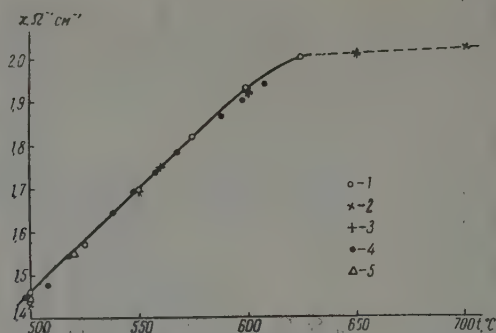


Рис. 3. Удельная электропроводность  $\text{PbCl}_2$  по данным различных авторов: 1 — наши данные; 2 — данные [17]; 3 — данные [13]; 4 — данные [16]; 5 — данные [8]

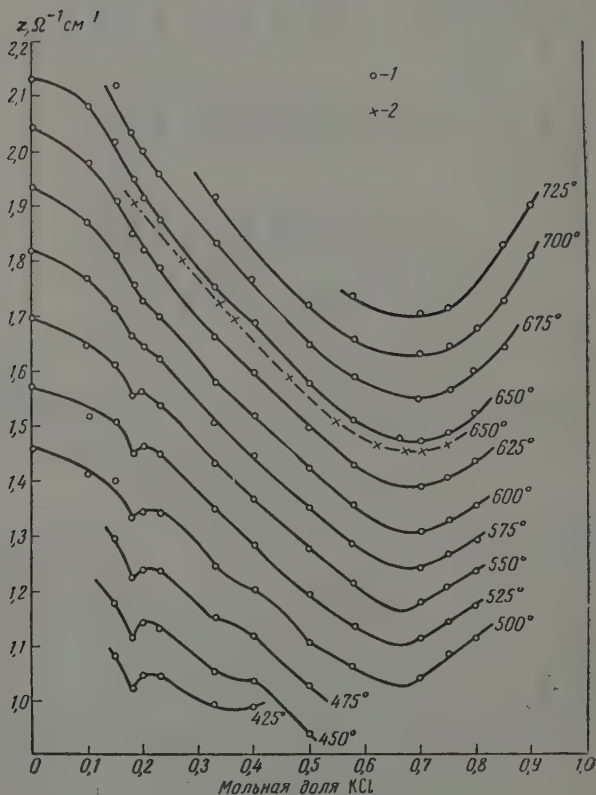
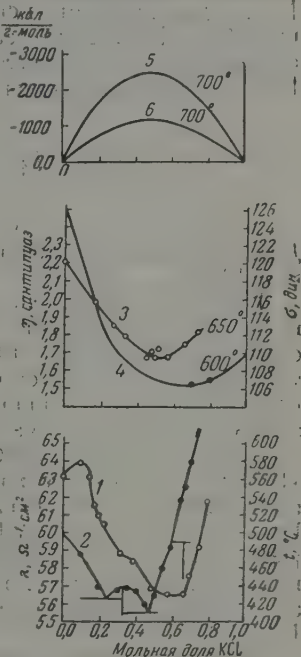


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности системы  $\text{PbCl}_2\text{—KCl}$  в интервале температур 425—725° С: 1 — наши данные; 2 — данные [13]

На рис. 4 представлены изотермы (425—725°С) удельной электропроводности растворов расплавленных  $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$  в зависимости от моль-доли  $N_{\text{KCl}}$  хлористого калия. Все изотермы имеют минимум электропроводности в области составов  $N_{\text{KCl}} = 0,6-0,7$ ; при низких температурах экстремумы выражены более резко. Этой области концентраций на грамм-состоянии (рис. 5) соответствует соединение  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ . В области составов второго соединения  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$  на изотермах не наблюдается минимумов. Только изотермы 500, 450 и 400°С в этой области концентраций от перегиба, усиливающийся с понижением температуры и переходящий, по-видимому, при 425°С в минимум. На рис. 4 приведена также изотерма 650°С по данным работы [13], которая хорошо согласуется с нашими. Таким образом наши данные и значения, полученные в работе [13], не подтверждают наблюдаемого И. М. Тарасовой [8] хода терм удельной электропроводности.

В табл. 2 даны значения эквивалентной электропроводности растворов расплавленных  $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$  при 500 и 650°С. При расчете эквивалентной электропроводности



5. Свойства системы  $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ : 1 — изотерма эквивалентной электропроводности при 650°С; 2 — кривая ликвидуса; 3 — изотерма вязкости при 650°С; 4 — изотерма поверхностного натяжения при 650°С; 5 — интегральный изобарно-изотермический потенциал и 6 — избыточный потенциал

и были использованы данные по удельным весам этих растворов, полученные Лоренцем и сотрудниками [18]. Удельный вес смеси равен

$$d_{\text{см}} = 2,3375 - \frac{7t}{8000} + \left(3,316 - \frac{28,1t}{50\,000}\right) N_{\text{PbCl}_2}.$$

уравнение справедливо до  $N_{\text{PbCl}_2} = 0,97$ , экстраполяция его на  $N_{\text{PbCl}_2} = 1$  дает несколько завышенные значения по сравнению с изме-

Таблица 2

Эквивалентная электропроводность системы при 500 и 650°С

$N_{\text{PbCl}_2}$	$\lambda_{\text{PbCl}_2}$		$N_{\text{PbCl}_2}$	$\lambda_{\text{PbCl}_2}$	
	600°	500°		600°	500°
1,0	63,19	41,16	0,6	58,45	39,80
0,9	63,96	41,42	0,5	56,94	38,04
0,85	63,10	41,85	0,4167	56,59	37,74
0,8193	61,57	40,34	0,33	56,64	37,54
0,80	61,02	40,96	0,30	57,64	38,51
0,77	60,56	41,39	0,25	59,19	39,75
0,67	58,86	39,88	0,20	61,82	42,56

ренной величиной для чистого  $\text{PbCl}_2$  [18]. Поэтому удельные веса чистого  $\text{PbCl}_2$  были взяты из работы [1].

На рис. 5 представлены изотермы электропроводности  $\lambda$ , вязкости  $\eta$ , поверхностного натяжения  $\sigma$ , кривые интегральных изобарно-изотермических потенциала  $\Delta Z$  и избыточного потенциала  $\Delta Z^*$ , а также кривая начал кристаллизации в системе  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$ .

Для построения изотермы вязкости использованы данные работы [17], а для изотермы поверхностного натяжения использованы значения из работы [19]. Интегральные величины  $\Delta Z$  и  $\Delta Z^*$  были получены соответствующих парциальных величин ( $\Delta Z_{\text{PbCl}_2}$  и  $\Delta Z^*_{\text{PbCl}_2}$ , соответственно) [20] графическим интегрированием по уравнению:

$$\Delta Z = \left(1 - N_{\text{PbCl}_2}\right)^{N_{\text{PbCl}_2}} \int_0^{N_{\text{PbCl}_2}} \frac{\Delta \bar{Z}_{\text{PbCl}_2}}{(1 - N_{\text{PbCl}_2})^2} dN_{\text{PbCl}_2}.$$

Для построения кривой начал кристаллизации были использованы данные [19].

Из рис. 5 видно, что изотерма  $650^\circ \text{C}$  эквивалентной электропроводности имеет четкий минимум в области состава, отвечающего на диаграмме состояния соединению  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ . Соединению  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$  на изотерме электропроводности отвечает небольшой изгиб. Таким образом, появление резкого минимума на изотермах удельной и эквивалентной электропроводности связано с образованием и существованием при  $650^\circ \text{C}$  комплексных ионов  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ . При диссоциации соединения  $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{KCl}$  или  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  должны образоваться ионы  $[\text{Pb}_2\text{Cl}_5]^-$ . На изотерме электропроводности, однако, они не проявляются в виде минимума. Возможно, что ионы  $[\text{Pb}_2\text{Cl}_5]^-$  и соединение  $\text{KPb}_2\text{Cl}_5$  необходимо рассматривать как сочетание структурных групп автокомплексов и комплексов  $\text{K}_2\text{PbCl}_4$ , т. е. как  $(\text{Pb}[\text{PbCl}_4])_3 \cdot (\text{K}_2[\text{PbCl}_4])_2$ . При диссоциации этих групп образуются простые ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Pb}^{2+}$  и комплексные ионы  $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ .

Наличие в растворе расплавленных  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  комплексных ионов сказалось на других свойствах этой системы. Изотерма поверхностного натяжения (рис. 5) имеет четкий минимум при  $N_{\text{KCl}} = 0,6-0,7$ . Отрицательные отклонения показывает изотерма вязкости. Экстремальное значение лежит при  $N_{\text{KCl}} = 0,5-0,6$ , т. е. несколько сдвинуто в область составов, богатых  $\text{PbCl}_2$ , по сравнению с составом соединения  $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$ . Наличие комплексных ионов в растворах  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  подтверждается исследованиями чисел переноса катионов свинца [21, 22] и значениями электролиза смесей  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  с радиоактивным свинцом [23]. Наконец, в системе  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  наблюдаются большие отрицательные отклонения активности компонентов раствора. На рис. 5 приведены кривые  $\Delta Z$  и  $\Delta Z^*$ . Экстремальное значение  $\Delta Z^*$  лежит при составе  $N_{\text{KCl}} = 0,5$  и равно  $1,2 \text{ ккал/моль}$ . Энтальпия смешения и теплового свойства смешения также отрицательны [20]. Образование раствора  $\text{PbCl}_2 - \text{KCl}$  из чистых компонентов сопровождается экзотермическим тепловым эффектом.

Из рис. 5 также видно, что на изотерме эквивалентной электропроводности в богатой хлористым свинцом области составов ( $N_{\text{PbCl}_2} = 0,75-0,9$ ) появляется небольшой максимум. Иными словами, добавление к  $\text{PbCl}_2$  небольших количеств  $\text{KCl}$  приводит к увеличению электропроводности образующегося расплава по сравнению с электропроводностью чистого  $\text{PbCl}_2$ . Это обстоятельство свидетельствует об увеличении ионного характера расплава, что может быть объяснено диссоциацией автокомплексов  $(\text{PbPbCl}_4)$  при смешении (образовании) раствора.



## Выводы

1. Измерена удельная электропроводность растворов расплавленных  $\text{PbCl}_2$  —  $\text{KCl}$  в области концентраций от 0 до 100 мол. % хлористого калия в интервале температур от 425 до 800 °C.
2. В системе отмечены большие отрицательные отклонения электропроводности. Изотермы удельной электропроводности и эквивалентной электропроводности имеют глубокий минимум при составе  $N_{\text{KCl}} = 0,6-0,7$ . Снижением температуры минимум делается более резким.
3. Минимум электропроводности объяснен наличием в расплаве  $\text{PbCl}_2$  — комплексных ионов свинца. Это подтверждается исследованиями вязкости, поверхностного натяжения, термодинамических свойств, чисел переноса и других свойств в системе  $\text{PbCl}_2$  —  $\text{KCl}$ .
4. На изотерме эквивалентной электропроводности отмечен небольшой максимум при составе  $N_{\text{KCl}} = 0,1$ . Наличие максимума объяснено диссоциацией автокомплексов хлористого свинца при добавлении небольшого количества  $\text{KCl}$ .
5. Кривая электропроводности чистого  $\text{PbCl}_2$  в зависимости от температуры имеет перегиб при 600—650°. Перегиб объяснен изменением структуры расплавленного  $\text{PbCl}_2$  с повышением температуры.

Электротехнический институт  
им. В. И. Ульянова (Ленина)  
Ленинград

Поступила  
6.V.1958

## ЛИТЕРАТУРА

- П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский и Н. А. Белозерский, Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, 1937.
- М. А. Ключко, Тр. Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Киев, 1949.
- А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина и Л. А. Фирсанова, Физическая химия расплавленных солей, М., 1957.
- Е. Р. Нацвилишвили и А. Г. Бергман, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., № 1, 23, 1947.
- А. Г. Бергман и И. М. Чагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. № 5, 727, 1940.
- И. Н. Беляев и К. И. Миронов, Докл. АН СССР, 73, 1217, 1950; Ж. общ. химии, 22, 1734, 1950.
- И. И. Проценко и Н. П. Поповская, Ж. физ. химии, 28, 299, 1954.
- Н. М. Тарасова, Ж. физ. химии, 21, 825, 1947.
- К. Treis, Neues Jahrbuch für Mineralogie, 52, 766, 1914.
- Н. М. Тарасова, Ж. физ. химии, 21, 487, 1947.
- Я. А. Угай, В. А. Шатилло, Ж. физ. химии, 23, 744, 1949.
- М. Ф. Лантратов, А. Ф. Алабышев, Ж. прикл. химии, 26, 263, 1953.
- Н. Bloom, E. Neumann, Proc. Roy. Soc. A., 188, 392, 1947.
- В. Поляков, А. Иванов, Изв. АН СССР, № 5—6, 1119, 1938.
- В. П. Барзаковский. Сб. работ по электрохимии расплавленных солей, Тр. ГИХ, 1940.
- R. Lorenz, S. Kalmus, Z. phys. Chem., 59, 30, 244, 1907.
- V. E. Haggard, E. Neumann, Trans. Faraday Soc., 51, 259, 1955.
- R. Lorenz, H. Frei, Jabs Z. phys. Chem., 61, 468, 1907.
- N. K. Voordman, A. R. Palmer, E. Neumann, Trans. Faraday Soc., 51, 277, 1955.
- А. Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, Тр. Ленингр. политехн. ин-та им. М. И. Калинина, № 188, Металлургиздат, 1957.
- R. Lorenz, Z. allgem. und anorgan. Chem., 52, 41, 1907.
- Ю. В. Баймаков и С. П. Самусенко, Тр. ЛИИ, I, раз. мет., вып. 1, 3—26, 1938.
- Chem. Abstrs, 31, 6573, 1937.

## ELECTROCONDUCTIVITY OF MOLTEN SALT SOLUTIONS

I. THE SYSTEM  $\text{PbCl}_2\text{--KCl}$ *M. F. Lantratov and O. F. Moiseeva (Leningrad)*

## Summary

The electroconductivity of molten  $\text{PbCl}_2\text{--KCl}$  solutions has been measured over a range of 0 to 1.0 molar fractions of potassium chloride. The specific electroconductivity curve of  $\text{PbCl}_2$  has a point of inflexion at  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  due to change in structure of molten lead chloride with temperature. The specific and equivalent electroconductivity isotherms exhibit a deep minimum at the composition  $N_{\text{KCl}} = 0.6\text{--}0.7$ , the minimum becomes sharper with decrease in the temperature. The equivalent electroconductivity isotherms possess a small depression maximum at  $N_{\text{KCl}} = 0.1$ , the formation of which is explained by dissociation of the autocomplexes  $(\text{PbPbCl}_4)_n$  on addition of small amounts of KCl.

The negative deviations of electroconductivity found their explanation in the presence of complex lead ions in the melt.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБМЕНА ХЛОРА В ИЗОМЕРНЫХ  
β-ХЛОРКРОТОНОВЫХ КИСЛОТАХ

## III. РЕАКЦИЯ ОБМЕНА ХЛОРА НА АЛКОКСИГРУППЫ

Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков

Вопрос о подвижности хлора в органических молекулах крайне важен как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Подвижность хлора сильно зависит от строения молекулы в целом. Хлор, находящийся при углероде в насыщенных соединениях, легко вступает в различные реакции, которые в настоящее время достаточно хорошо изучены. Хлор, находящийся при углероде, несущем двойную связь, почти не вступает в реакции (хлорвинил), однако наличие в ненасыщенных молекулах нуклеофильных групп заметно увеличивает его подвижность (β — хлорвинилкетоны, хлоркотоновые кислоты и другие).

Для выяснения вопроса о подвижности хлора в ненасыщенных соединениях нами были выбраны β-хлоркотоновые кислоты, геометрические изомеры которых легко могут быть получены в чистом виде.

Как известно, на ряде экспериментально установленных примеров *транс*-изомеры реагируют легче, чем *цис*-изомеры. Однако количественных измерений до наших работ почти не было.

Количественный подход к изучению этих реакций дал нам возможность выяснить истинную причину их различной реакционной способности.

В прежних наших работах изучена реакция замещения атома хлора в изомерных *цис*- и *транс*-β-хлоркотоновых кислотах на ион гидроксидной [1] и водно-спиртовых и спиртовых средах [2].

В настоящей работе исследовалась реакция замещения хлора в натриевых солях *цис*- и *транс*-β-хлоркотоновых кислот на алкоксигруппы при взаимодействии этих солей с алкоголями натрия: этилатом, бензилатом и фенолятом натрия в среде абсолютного этилового спирта. Все эти реакции являются необратимыми. Удалось подтвердить установленный нами ранее факт [1, 2], что, несмотря на разную скорость реакций замещения хлора в *цис*- и *транс*-изомерах, энергия активации для них одинакова и, следовательно, разница в скоростях реакций изомеров зависит только от величин предэкспонентов.

Для реакций гидролиза *цис*- и *транс*-котонамидов Виллэкс и Брунлант [3] нашли также одинаковые энергии активации для обоих изомеров и объяснили различие в скоростях их реакций различием в величинах предэкспонентов.

Равными оказались также и энергии активации реакций эфиров *цис*- и *транс*-β-хлоркотоновых кислот с тиоэтоксидом натрия [4].

## Экспериментальная часть

Навески натриевых солей β-хлоркотоновых кислот растворялись в абсолютном спирте и нагревались до температуры опыта в термостате, сохраняющем постоянство температуры с точностью до  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

За начало реакции принимался момент добавления спиртового раствора второго реагента, предварительно нагретого до той же температуры. Пробы отбирались через определенное время, разбавлялись водой, подкислялись азотной кислотой и хлор в них определялся титрованием по Фольгарду. Органические вещества перед определе-

нием хлора отмывались эфиром. Для подтверждения бимолекулярности процесса всех трех случаев скорость реакций изучалась при разных начальных концентрациях реагентов, и порядок реакции был найден равным двум.

Было замечено, что при больших концентрациях раствора фенолята натрия константы скорости реакции несколько падают, видимо, от того, что в концентрированных растворах фенолят натрия не полностью диссоциирует на ионы. Поэтому опыты проводились с достаточно разбавленными растворами, в которых при изменении концентрации константы скорости реакций не изменяются.

Натриевые соли кислот получались добавлением щелочи к водным растворам этих изомеров кислот до нейтральной реакции и последующим выпариванием этих растворов. Соль транс-кислоты перекристаллизовывалась из спирта. Подобрать подходящий растворитель для перекристаллизации соли *цис*-кислоты не удалось. Этиловый спирт абсолютировался сначала безводной сернокислой медью, а затем окисью марганца. Фенол перегонялся при атмосферном давлении, а бензиловый спирт — в вакууме.

Опыты с этилатом натрия. Кинетика реакции взаимодействия натриевых солей *цис*- и *транс*- $\beta$ -хлоркротоновых кислот с этилатом натрия изучалась при 40, 50, 60 и 70 °С. Полученные кинетические кривые приведены на рис. 1.

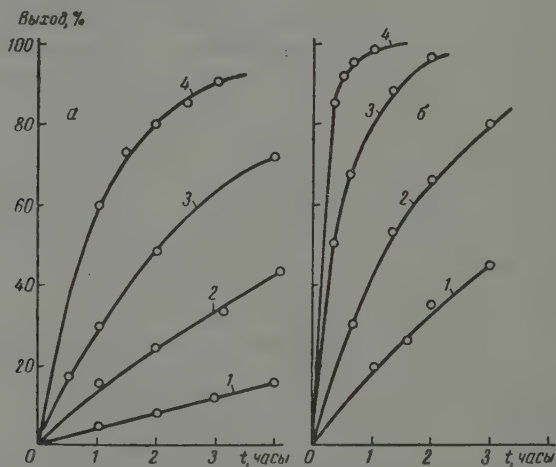


Рис. 1. Кинетические кривые реакций взаимодействия натриевых солей: а — *цис*- и б — *транс*- $\beta$ -хлоркротоновых кислот с этилатом натрия при различных температурах: 1 — 40°; 2 — 50°; 3 — 60°; 4 — 70° С

Натриевая соль *транс*-кислоты реагирует, как и следовало ожидать быстрее, чем аналогичная соль *цис*-кислоты. Константы скорости вычислись по уравнению для необратимой бимолекулярной реакции:

$$\frac{dx}{dt} = k (A_0 - x) (B_0 - x),$$

которая в интегральной форме имеет вид:

$$\ln \frac{z - \alpha}{z(1 - \alpha)} = A_0(z - 1)kt,$$

откуда

$$k = \frac{1}{t} \frac{1}{A_0(z - 1)} \ln \frac{z - \alpha}{z(1 - \alpha)},$$

$$z = \frac{x}{A_0} \text{ и } z = \frac{B_0}{A_0};$$

— начальная концентрация соли, а  $B_0$  — начальная концентрация этилата натрия. Величины констант скорости и их зависимость от температуры приведены в табл. 1.

Таблица 1

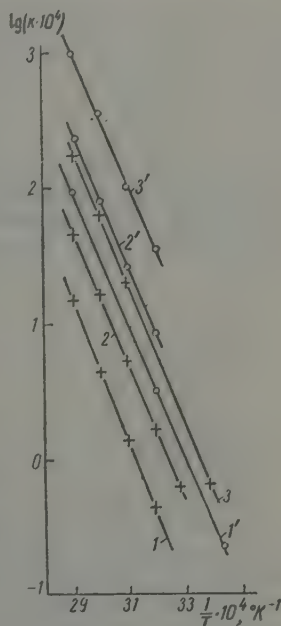
Зависимость констант скорости реакций солей *цис*- и *транс*-хлоркротоновых кислот с этилатом натрия от температуры

t, °C	Цис-		Транс-	
	$k \cdot 10^4$ , л/моль·мин	E, ккал/моль	$k \cdot 10^4$ , л/моль·мин	E, ккал/моль
70	45,0	23,3	235,0	23,3
60	16,7		81,7	
50	5,52		26,5	
40	1,75		8,92	

опыты с фенолятом натрия. Опыты по определению скорости реакции натриевой соли *цис*-β-хлоркротоновой кислоты с фенолятом натрия в абсолютном этиловом спирте проводились при 40, 50, 60 и 70 °C, а соли *цис*-β-хлоркротоновой кислоты при 19, 40 и

полученные константы скорости и их зависимость от температуры приведены в табл. 2.

опыты с бензилатом натрия. Натриевые соли β-хлоркротоновых кислот растворялись в абсолютном этиловом спирте, нагревались до температуры опыта, и в него добавлялся раствор бензилата натрия в абсолютном спирте. Концентрация последнего определялась титрованием соляной кисло-



2. Зависимость от обратной температуры логарифмов констант скоростей реакций солей: 1, 2, 3 — *цис*-β-хлоркротоновых кислот с фенолятом; 2', 3' — *транс*-β-хлоркротоновых кислот с фенолятом; 1, 1' — фенолятом; 2, 2' — этилатом и 3, 3' — бензилатом)

были проделаны опыты при 20, 40, 50, 60 и 70 °C.

Константы скорости реакций и их зависимость от температуры приведены в табл. 3.

В случае *транс*-соли реакция идет настолько быстро, что уже при 20 °C при сливании растворов выпадает осадок хлористого натрия. В этом случае титровали весь раствор целиком (после добавления воды и растворения осадка хлористого натрия). В случае *цис*-соли для титрования брали из раствора отдельные пробы (по 1 мл).

На рис. 2 показана зависимость логарифмов констант скоростей изучаемых реакций от обратной абсолютной температуры. Как видно из ри-



Таблица 2

Зависимость констант скорости реакций солей *цис*- и *транс*- $\beta$ -хлоркотоновых кислот с фенолятом натрия от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	Цис-		Транс-	
	$k \cdot 10^4, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	$E, \text{ ккал/моль}$	$k \cdot 10^4, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	$E, \text{ ккал/моль}$
70	15,55	23,2	98,0	23,3
60	4,44			
50	1,41		3,95	
40	0,457			
19			0,232	

Таблица 3

Зависимость констант скоростей реакций натриевых солей *цис*- и *транс*- $\beta$ -хлоркотоновых кислот с бензилатом натрия от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	Цис-		Транс-	
	$k \cdot 10^4, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	$E, \text{ ккал/моль}$	$k \cdot 10^4, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$	$E, \text{ ккал/моль}$
70	181	23,6	1030	23,6
60	62,8		368	
50	20,75		120	
40	6,25		37	
22	0,67			

сунка, прямые Аррениуса располагаются параллельно друг другу, т. е. энергии активации этих реакций равны.

В табл. 4 приведены величины предэкспонентов и энергии активации для каждой пары изомеров.

Таблица 4

Алколяты натр. я	Величины предэкспонент		Энергии активации	
	Цис-	Транс-	Цис-	Транс-
Бензилат	$3,47 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{12}$	23,6	23,6
Этилат	$4,95 \cdot 10^{10}$	$6,48 \cdot 10^{11}$	23,3	23,2
Фенолят	$1,49 \cdot 10^{10}$	$1,19 \cdot 10^{11}$	23,2	23,3

Таким образом на приведенных примерах подтверждается установленный ранее факт, что у солей *цис*- и *транс*-изомеров  $\beta$ -хлоркотоновых кислот при реакции замещения хлора, несмотря на разные скорости реакций, энергии активации одинаковы для обоих изомеров, и разница в скоростях реакций должна быть отнесена за счет величин предэкспонентов.

Найденная энергия активации для исследованных реакций (около 23 ккал/моль) практически та же, что была найдена нами в случае реакций этих кислот со щелочами в водной [2, 3] и водно-спиртовых средах (22 ккал/моль).

В предыдущих наших работах, где реакция проводилась в водных растворах, не могло быть сомнений в том, что хлор замещается ионом гидроксидом или алкоксидом.

В данном случае практически полная диссоциация имеет место, и, видимо, только в растворах с достаточно малой концентрацией реагентов.

Из работы [5], в которой изучалась кинетика реакций бутилбромидом фенолятом, тиофенолятом и *n*-бутилмеркаптидом натрия, видно, что в разных растворителях фенолят натрия может реагировать как в виде ионов, так и в виде ионных пар. В частности, они считают, что в спиртовых средах фенолят находится в виде ионов.

Из данных по электропроводности растворов алколюлятов в спиртах можно предположить, что все исследованные нами алколюляты натрия существуют в виде ионов. Поэтому можно было сопоставить их реакционную способность.

Мы установили, что по своей активности исследованные нами реагенты могут быть расположены в порядке, соответствующем нуклеофильности этих групп, а именно: бензилат, этилат, фенолят. Из приведенных данных следует, что увеличение скорости вследствие повышения нуклеофильности реагента не может быть истолковано как результат снижения энергетического барьера вследствие большей энергии (термодинамического сродства) присоединения этого реагента.

Иными словами, прочность вновь образующейся связи в реакции замещения, поскольку этот процесс вообще термодинамически возможен, влияет на энергию активации, но повышает вероятность образования переходного комплекса за счет энтропийного члена.

### Выводы

1. Исследована скорость реакции замещения хлора в натриевых солях мерных дис- и транс- $\beta$ -хлоркротоновых кислот на алкоксионы приствии бензилата, этилата и фенолята натрия в среде абсолютного спирта.
2. Показано, что эти реакции бимолекулярны и необратимы. Транс-меры реагируют быстрее, чем *цис*-изомеры. Энергия активации для каждой пары изомеров одинакова и равна  $\sim 23$  ккал/моль.
3. Разница в скоростях реакций изомеров должна быть отнесена за т предэкспоненциального множителя, т. е. стерических затруднений.
4. Наиболее реакционноспособным оказался бензилат, затем этилат фенолят ионы.

Академия наук СССР  
Институт химической физики

Поступила  
9.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- Г. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, **32**, 2236, 1958.  
Г. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков, Ж. физ. химии, **33**, 255, 1959.  
M. Willems, A. Bruylants, Bull. Soc. chim. belges, **60**, 191, 1951.  
D. Emyr Jones, C. A. Vernon, Nature, 791, 1955.  
Osborne R. Quayle, E. Earl Royals, J. Amer. Chem. Soc., **64**, 226, 1942.  
W. L. German, T. W. Brandon, J. Chem. Soc., 526, 1952.

### KINETICS OF THE CHLORINE EXCHANGE REACTION IN ISOMERIC CROTONIC ACIDS

#### III. EXCHANGE OF CHLORINE BY ALKOXY GROUPS

T. A. Kudryavtseva and N. M. Chirkov (Moscow)

#### Summary

The rate of chlorine substitution for alkoxy ion in the sodium salts of the isomeric and trans  $\beta$ -chlorotonic acids under the action of sodium benzylate, ethylate and phenolate in absolute alcohol has been determined. The reactions have been shown to be bimolecular and irreversible. The trans isomers react more rapidly than the cisomers. The activation energies for each pair of isomers are equal and amount to 23 kcal/mole.

The difference in rate of the isomers is evidently due to the pre-exponential factor, to steric hinderances.

The most reactive were found to be the benzylate, followed by the ethylate and then phenolate ions.

## О СОСТОЯНИИ ПРОТОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н. Е. Хомутов

В физико-химической литературе широко распространено мнение, в разбавленных водных растворах кислот протоны существуют в виде частиц  $\text{H}_3\text{O}^+$ , в которых все три связи  $\text{O} - \text{H}$  являются равноценными. Эта точка зрения была подвергнута сомнению в работе Эйгена, Викке и Кермана [1]. Авторы работы [1] анализировали результаты спектроскопических исследований водных растворов кислот, а также твердых молекул гидратов кислот и отметили отсутствие совпадения полос поглощения в этих двух случаях. На основе этого факта они пришли к заключению, что ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  в водных растворах нельзя рассматривать как частицы с продолжительностью жизни, превышающей  $10^{-13}$ — $10^{-14}$  сек. В работе высказано предположение, что в водных растворах протоны существуют в виде частиц  $\text{H}_4\text{O}_4^+$  — тетрагидратов, внутри которых они свободно перемещаются. Однако в этой работе не была развита термодинамическая аргументация выдвинутого предположения.

В литературе также имеются предположения о существовании ионов  $(\text{H}_2\text{O})_2\text{H}^+$  — дигидрата протона [2].

В работе Бокриса, Коппея и Линтона [3] показана неудовлетворительность всех прежних объяснений механизма электропроводности растворов кислот и щелочей. В работе [3] утверждается, что частица  $\text{H}_3\text{O}^+$  имеет достаточную продолжительность жизни для обнаружения ее в инфракрасных спектрах. Авторы работы [3] при расчетах электропроводности протонов в водных растворах исходили из модели иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  предложенной Хундом для газообразной фазы в работе [4]. Согласно этой модели, частица  $\text{H}_3\text{O}^+$  имеет строение, аналогичное строению молекулы  $\text{NH}_3$ . Все три связи  $\text{O} - \text{H}$  в этой частице предполагаются равноценными и имеют длину  $1,05 \text{ \AA}$ .

В настоящее время существует необходимость дальнейшего развития представлений о механизме гидратации протонов и о форме их существования в растворах. Ценные сведения для этой цели могло бы представлять знание изобарных потенциалов гидратации  $\Delta Z_r$  протонов, участвующих в образовании различных гидратных форм протонов в растворах, и их сопоставление с опытной величиной изобарного потенциала гидратации. В настоящее время неизвестны прямые экспериментальные методы определения этих величин. Величина изобарного потенциала гидратации протонов может быть определена из опытных величин теплоты гидратации  $\Delta H_r$  и энтропий гидратации  $\Delta S_r$ , которые являются достаточно надежными. Величина теплосодержания гидратации протонов из новейших термохимических данных найдена К. П. Мищенко [5] равной —  $263 \text{ ккал/моль}$ . Им же показано, что расчеты теплоты гидратации протонов в работах [6, 7], исправленные с учетом нового способа разделения теплосодержания водных электролитов ( $\Delta H_J = \Delta H_{Cs+}$ ) [5], приводят также к величине  $\Delta H_r = -263 \text{ ккал/моль}$ . Величина молярной стандартной энтропии гидратации составляет —  $38,6 \text{ э. е.}$  [9]. Опытное значение изобарного потенциала гидратации для  $25^\circ$  составляет

$$\Delta Z_r^0 = \Delta H_r - T\Delta S_r^0 = -251,5 \text{ ккал/моль.}$$

а последние годы успешно развивается электростатическая теория гидратации ионов. В работах К. П. Мищенко и А. М. Сухотина [5, 10], Л. Дракина и В. А. Михайлова [11], Лейдлера и Пегиса [12] получили наиболее развитое и усовершенствованное электростатическое представление о механизме гидратации. В этих работах показано хорошее согласие теоретически вычисленных и опытных величин теплот и энтропий гидратации ионов. К сожалению, электростатический расчет гидратации протонов в последних работах не проводился.

В связи с этим в данной работе делается попытка электростатического расчета изобарного потенциала гидратации протонов. Используемый нами метод аналогичен методу, принявшемуся в работах К. П. Мищенко и А. М. Сухотина [5, 10]. Сущность этого метода заключается в том, что процесс гидратации ионов расчленяется на две последовательные ступени: образование определенных гидратов ионов в газовой фазе и их последующее введение в раствор. Изобарный потенциал образования газообразного гидрата иона рассчитывается на основе теории ион-дипольного взаимодействия с учетом отдельных эффектов этого взаимодействия, а изобарный потенциал второй стадии вычисляется при помощи теории Борна. В наших расчетах принимаем в качестве исходного состояния 1 моль протонов в гипотетическом газообразном состоянии при  $p = 1 \text{ атм}$  и жидкую воду при  $25^\circ \text{C}$ . В качестве конечного состояния рассматривается 1 моль протонов в идеальном растворе с активностью, равной единице при  $25^\circ$ . Изменение изобарного потенциала при переводе 1 моля протонов из одного гипотетического состояния в другое осуществляем через следующие промежуточные стадии:

- Испаряем обратимо моль воды, необходимый для образования гидрата  $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$ .
- Проводим в газообразной фазе реакцию образования гидрата  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ = [\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$ , имеющего определенное расстояние  $r$  связи  $\text{H}^+ - \text{OH}_2$ .
- Вводим гидрат в жидкую фазу. Изменения изобарного потенциала в отдельных стадиях обозначаем соответственно  $\Delta Z_a$ ,  $\Delta Z_b$ ,  $\Delta Z_v$ . В условиях обратимого испарения  $\Delta Z = 0$ . Для расчета  $\Delta Z_b$  необходимо задаться величиной гидратированного протона.

Широко используемая в настоящее время, в том числе и в работе [3], модель гидрония, основанная на расчетах [4], как показано в работе [11], согласуется с результатами спектроскопических исследований водных растворов кислот и твердых моногидратов кислот и не в состоянии объяснить многие свойства протонов в растворе.

В проведенном нами расчете мы рассматриваем связь протонов с молекулой воды в моногидрате  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$  как чисто электростатическую. Электростатическая трактовка этой связи для больших удалений протона от молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и для переходного состояния протона от одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  к другой является более оправданной. Так как в настоящее время отсутствуют надежные данные о строении  $\text{H}_3\text{O}^+$  в растворе, то величинах длины связи  $\text{O} - \text{H}$ , то в нижеприведенном расчете мы вычисляем энергию связи  $\text{H}^+ - \text{OH}_2$  как функцию расстояния между протоном и молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ .

Энергия взаимодействия протона с молекулами воды в гидрате рассчитывается как энергия притяжения протона постоянным и наведенным диполем воды. В соответствии с этим величину изобарного потенциала образования моногидрата протона в газовой фазе мы рассчитываем по приближенной формуле

$$\Delta Z_b = -N \left( \frac{e\mu}{r^2} + \frac{e\alpha}{2r^3} \right).$$

Первое слагаемое в этой формуле выражает энергию взаимодействия протона, находящегося на расстоянии  $r$  от центра дипольной молекулы воды, с ее постоянным диполем. Второе слагаемое в этой формуле выражает



энергию притяжения протона диполем молекулы воды, который находится полем самого протона.  $N$  — число Авогадро;  $\mu$  — величина дипольного момента, принята равной  $1,84 \cdot 10^{-18}$  э. е.;  $\alpha$  — полная полярность молекулы воды, она равна  $1,49 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup>. Величина  $\alpha$  вычислена нами из значения суммы атомной и электронной поляризации воды в жидкой фазе, приведенной в новом издании справочника Ландольта [13]. Найденное нами значение  $\alpha$  очень мало отличается от приведенного значения этой величины в справочнике Конвея [14],  $\epsilon = 4,80 \cdot 10^{-10}$  ст. ед. — заряд протона.

Величину  $\Delta Z_B$  вычисляем по формуле Борна

$$\Delta Z_B = -N \frac{e}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right),$$

пригодность которой показана недавно в работе [12] при использовании определенной системы ионных радиусов. Наш расчет величины  $\Delta Z_B$  является приближенным, так как в этом расчете не учитывается работа прохождения иона через границу раздела раствор — газовая фаза, имеющую небольшой скачок электрического потенциала  $\phi$ . Величина  $\phi$  в настоящее время неизвестна. По ориентировочной оценке А. Н. Фрумкина [15] величина  $\phi$  имеет порядок децивольта, и поэтому пренебрежение этой величиной может дать погрешность в рассчитанной энергии порядка нескольких ккал/моль в сторону более высоких значений  $\Delta Z_B$ . При расчете  $\Delta Z_B$  предполагается также, что изобарный потенциал конденсации гидрата протонов равен нулю. Это предположение является приближенным, так как газообразные ионы  $H_3O^+$  не будут являться насыщенным паром. Однако погрешность, связанная с этим предположением, вряд ли может превышать несколько килокалорий.

Суммируя энергетические эффекты отдельных стадий, получаем приближенную формулу, выражающую зависимость изобарного потенциала гидратации протона от расстояния протона до центра диполя молекулы воды

$$\Delta Z_T = -N \left[ \frac{e\mu}{r^2} + \frac{e^2 \alpha}{2r^3} + \frac{e^2}{2r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \right],$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная. При  $25^\circ$   $\epsilon = 78,25$ .

Расчет при помощи уравнения (1) показывает, что опытной величине  $-\Delta Z_T = 251,5$  ккал/моль (при  $25^\circ$ ) отвечает значение  $r = 1,38$  Å. Это значение величины  $r$  имеет совершенно реальный физический смысл. Оно равно величине рентгенографического радиуса молекул  $H_2O$  в твердой фазе и равно радиусу кислородного атома.

Так как вышеприведенный электростатический расчет может обеспечить точность величины  $\Delta Z_T$  в несколько процентов, то полученный результат заслуживает серьезного внимания. Полученный результат означает, что протон в водном растворе располагается на периферии молекул воды, в межатомном пространстве. В ходе расчета молекула воды и протон рассматривались как частицы, связанные чисто электростатическим взаимодействием.

Следует обратить внимание на то, что расчет изобарного потенциала стадии в) по Борну предполагает сферическую симметрию иона  $H_3O^+$ . Это может достигаться либо за счет быстрого вращения протона вокруг молекулы воды, либо за счет вращения полярной частицы  $H_3O^+$  вокруг своего центра тяжести. Результат нашего расчета может быть понят при допущении вращения положительного заряда протона вокруг центра тяжести частицы  $H_3O^+$ . Таким образом проведенный электростатический расчет не противоречит предположению о существовании протонов в растворе в виде частицы  $H_3O^+$ . В то же время нахождение протонов в межмолекулярном пространстве на периферии молекул воды может рассматри-



я до некоторой степени как состояние свободных частиц. В некоторой мере это состояние протонов напоминает состояние электронов в металле, по аналогии может быть названо протонным газом.

Предположение о наличии подобия в поведении протонов в растворе с поведением электронного газа уже высказывалось в литературе [16]. Однако это предположение не было подкреплено энергетическими расчетами, не учитывало особенностей строения воды и поэтому встретило возражения в работе [3].

Протонный газ в растворе должен иметь существенные отличия от электронного газа в металлах. Электронный газ является сильно вырожденным газом и поэтому его кинетическая энергия, в основном, является тепловой. Для протонного газа соблюдается соотношение:

$$\frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} \gg 1,$$

то есть, как известно, условием отсутствия вырождения [17]. Поэтому кинетическая энергия свободных протонов может быть только тепловой энергией и должна быть кратной величине  $kT/2$ .

Из анализа установленного нами факта равенства электростатической энергии и опытной энергии гидратации можно получить ряд следствий, характеризующих состояние протонов в растворе. Наличие у протонов в растворе свойств протонного газа, по-видимому, позволяет понять устойчивость частицы  $H_3O^+$  с электростатической связью между протоном и молекулой воды. Как известно, наличие кинетической энергии протонов эквивалентно существованию эффекта их отталкивания от отрицательных ионов в металле и обеспечивает устойчивость электронного газа в металле [18]. Кинетическая энергия протонного газа является тепловой энергией и поэтому намного меньше кинетической энергии электронного газа в металле. Однако она также может рассматриваться как фактор, обеспечивающий устойчивость свободных протонов в растворе, если учесть, что эффект притяжения протонов к молекулам воды в силу свойств воды как диэлектрика слабее эффекта притяжения электронов к положительным заряженным ионам в металле. Эффект отталкивания протона от молекулы воды в ионе  $H_3O^+$  может быть объяснен существованием центробежной силы у вращающегося протона вокруг молекулы  $H_2O$ . Ниже приведенный расчет центробежной силы протона показывает, что ее величина действительно соответствует величине результирующей силы притяжения между протоном и молекулами воды в жидкой фазе.

Если действительно расстояние протона от молекулы воды, равное  $3 \text{ \AA}$ , соответствует его устойчивому положению, отвечающему минимальному значению изобарного потенциала протона в растворе, то это положение следует рассматривать равновесным. В этом положении силы, действующие на протон, должны быть скомпенсированы, т. е. результирующая сила должна быть равна нулю. Протон, находящийся в межмолекулярном пространстве, должен испытывать силу притяжения со стороны ближайшей и со стороны других соседних молекул воды. Результирующая сила будет являться силой притяжения протона к ближайшей молекуле воды. Если протон находится на линии, соединяющей две молекулы воды на расстояниях  $r_1$  и  $r_2$  от их центров, то при наличии ориентации диполей этих молекул относительно протона, отвечающей минимуму потенциальной энергии, результирующая сила притяжения  $f_{\pi}$  будет равна разности сил притяжения протона к этим двум молекулам воды и будет определяться соотношением:

$$f_{\pi} = \frac{2e\mu}{\epsilon r_1^3} + \frac{2e^2\alpha}{\epsilon r_1^5} - \frac{2e\mu}{\epsilon r_2^3} - \frac{2e^2\alpha}{\epsilon r_2^5}. \quad (2)$$

В этом выражении два первых слагаемых представляют силу притяжения протона постоянным и наведенным диполем ближайшей соседней молеку-

лы воды, а третье и четвертое слагаемые представляют силу взаимодействия протона со второй, более удаленной соседней молекулой воды ( $r_2 > r_1$ ). Результирующая сила  $f_{\Sigma}$  будет силой притяжения протона к первой молекуле.

Если состояние протона, отвечающее условию  $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$ , является действительно равновесным, то сила притяжения должна быть уравновешена какой-либо другой силой типа силы отталкивания. Такой силой может быть центробежная сила вращающегося протона, вычисляемая уравнению  $f_0 = mv_1^2/r$ . Вычисление величины  $f_0$  проводилось при условии допущения, что тангенциальная составляющая скорости вращения протона равна его термической скорости, определяемой при помощи уравнения молекулярно-кинетической теории

$$u = \sqrt{3RT/M}.$$

При вычислении величины тангенциальной составляющей скорости протона мы раскладываем полную его скорость по трем взаимно перпендикулярным направлениям, одно из которых будет совпадать с линией, соединяющей протон с центром диполя молекулы воды (радиальное направление), а два других будут лежать в плоскости, перпендикулярной радиальному направлению. Геометрическая сумма двух взаимно перпендикулярных составляющих термической скорости протона, лежащих в этой плоскости, будет являться тангенциальной скоростью. Эта скорость, равная  $\sqrt{2RT/M}$ , принята нами за скорость вращения протона при расчете центробежной силы протона. Найдено, что условие равновесия  $f_0 = f_{\Sigma}$  достигается при  $r_2 = 1,48 \text{ \AA}$ . Величина  $1,47 \text{ \AA}$  представляет рентгенофизический радиус молекулы воды, находящейся в жидкой фазе при 25°C [19].

Интересно отметить, что величина разности электростатических энергий притяжения  $E_0$  протона к двум соседним молекулам воды, определяемая соотношением

$$E_0 = \left[ \frac{e\mu}{\varepsilon r_1^2} + \frac{e^2\alpha}{2\varepsilon r_1^4} - \frac{e\mu}{\varepsilon r_2^2} - \frac{e^2\alpha}{2\varepsilon r_2^4} \right] N,$$

очень близка к величине  $RT/2$  при  $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$  и  $r_2 = 1,47 \text{ \AA}$ .

Таким образом, равновесное состояние протона, находящегося на линии, соединяющей центры двух молекул воды, соответствует его удалению  $1,38 \text{ \AA}$  от первой молекулы воды и  $1,47 \text{ \AA}$  от второй молекулы воды. При  $r_1 > 1,38 \text{ \AA}$  соблюдается условие  $f_0 > f_{\Sigma}$ . Это означает, что при  $r_1$ , лежащем в интервале значений  $1,38 \text{ \AA} - 1,47 \text{ \AA}$ , протон может рассматриваться как свободная частица, так как сила притяжения его к одной из молекул будет меньше центробежной силы. При  $r_2 > 1,47 \text{ \AA}$  результирующая сила притяжения протона ко второй молекуле воды становится больше центробежной силы его вращения относительно второй молекулы воды. Приведенный расчет показывает, что в процессе перехода от одной молекулы воды к другой протоны могут рассматриваться как свободные частицы.

Так как кинетическая энергия протонов является термической энергией, то следует ожидать применимости уравнений идеального газа для описания явлений диффузии и электропроводности протонов. Молекулярно-кинетическая теория идеального газа для коэффициента диффузии  $D$  дает уравнение  $D = \frac{1}{3} lv$ , где  $l$  — длина свободного пробега частицы, а  $v$  — термическая скорость частиц. Между коэффициентом диффузии и величиной эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении  $\lambda_0$  существует обоснованное теоретически Нернстом и хорошо согласующееся с опытными данными уравнение  $D = RT\lambda_0/F^2$ . Комбини-

два уравнения, получаем уравнение для электропроводности протонного газа

$$\lambda_0 = \frac{1}{3} \frac{lv F^2}{RT} \quad (4)$$

на свободного пробега протонов точно неизвестна. Можно полагать, этой величиной должен быть путь, проходимый протоном от одной молекулы к другой между двумя последовательными положениями равновесия. Эта величина в соответствии с расчетом равновесия системы  $\text{H}^+ - \text{OH}_2$  равна  $1,47 - 1,38 = 0,09 \text{ \AA}$ . Вычисленная при помощи уравнения (4) для  $25^\circ$  величина  $l$  составляет  $0,1 \text{ \AA}$ . При этом принято  $\lambda_0 = 9,8 \Omega^{-1} \text{ см}^2$  и  $v = \sqrt{3RT/M}$ . Величина  $l$  дейтронов в тяжелой воде должна быть одинаковой с величиной  $l$  протонов в воде. Учитывая это обстоятельство, из формулы (3) следует, что отношение электропроводностей протонов и дейтронов должно быть равно корню квадратному из отношения атомных весов дейтерия и водорода. Это отношение равно  $1,42$  и оно согласуется с опытной величиной  $\lambda_0^{\text{D}}/\lambda_0^{\text{H}} = 1,43$ .

Полученный результат может рассматриваться как удовлетворяющий асимпотию опытной и теоретически рассчитанной величинам электропроводности. Более подробное рассмотрение электропроводности протонов, с этой точки зрения, будет дано в другой статье. Изложенные представления о состоянии протонов в первом приближении, по-видимому, лучше согласуются с другими свойствами протонов в растворе [20], чем представления, выдвинутые в работах [1, 3].

На основе представлений о существовании протонного газа с дополнительным учетом движения ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , подобного движению других частиц, в работах [21, 22] проведен расчет электропроводности водных и гидроксильных ионов. Результаты этого расчета еще не согласуются с опытными данными.

### Выводы

1. Электростатическим методом, использующим теорию ион-дипольного взаимодействия и теорию Борна, рассчитана энергия гидратации протона как функция расстояния  $r$ , протон — центр диполя молекулы воды (формула (1)). Найдено совпадение вычисленной теоретически и опытной энергии гидратации для  $r_1 = 1,38 \text{ \AA}$ .
2. На основе анализа полученных результатов высказано предположение о существовании протонов в водных растворах в виде «протонного газа», являющегося некоторым аналогом электронного газа.
3. На основе модели протонного газа выведено уравнение для электропроводности протонов [уравнение (4)], согласующееся с опытными данными.

Химико-технологический  
Институт им. Д. И. Менделеева  
Москва

Поступила  
10.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- E. Wicke, M. Eigen, Th. Ackerman, Z. phys. Chem., 1, 340, 1954.  
В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, М., 1954, стр. 33.  
B. E. Conway, J. O. M. Bockris, H. Linton, J. Chem. Phys., 24, 834, 1956.  
F. Hund, Z. Phys., 31, 81; 32, 1, 1925.  
К. П. Мищенко, Ж. физ. химии, 26, 1736, 1952.  
E. C. Vaughan, J. Chem. Soc., 1403, 1940.  
G. Briegleb, Naturwissenschaften, 30, 469, 1942; 31, 62, 1943.  
А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Ж. физ. химии, 27, 433, 1953.  
H. S. Frank, M. W. Evans, J. Chem. Phys., 13, 507, 1945.

10. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, 27, 26, 1953.
11. С. И. Дракин, В. А. Михайлов, Ж. физ. химии, 29, 2134, 1955.
12. К. Т. Laidler, С. Pegis, Proc. Roy. Soc., A 241, 80, 1957.
13. Landolt-Börnstein, Atom- and Molecular-Physik, 1951, т. 1, ч. 3, стр.
14. В. Е. Conway, Electrochemical Data, Amsterdam, New York, 1952, стр.
15. А. Н. Фрумкин, J. Chem. Phys., 7, 552, 1939.
16. E. Darmon, D. Sutra, J. phys. et radium, 2, 577, 1950.
17. В. Г. Левич, Введение в статистическую физику, М.—Л., 1950, стр. 35.
18. Я. И. Фрепкель, Введение в теорию металлов, М.—Л., 1950.
19. T. Morgan, В. Е. Warren, J. Chem. Phys., 6, 666, 1938.
20. R. Suhrman, F. Breuer, Z. phys. Chem. Abt. B., 20, 17, 1933, 23, 1933.
21. Н. Е. Хомутов, VIII Менделеевский съезд, Секция теоретической и прикладной электрохимии, Изд-во АН СССР М., 1958, стр. 8.
22. Н. Е. Хомутов. Тр. МХТИ, 26, 206, 1959.

## ON THE STATE OF PROTONS IN AQUEOUS SOLUTIONS

N. E. Khomutov (Moscow)

### Summary

The isobaric-isothermal potential of proton hydration is considered as the sum of electrostatic energy of formation of  $H_3O^+$  ions in the gaseous phase and the electrostatic energy of their addition to the water. The experimental value for the isobaric potential has been found to correspond to the computed value, provided the radius of the  $H_3O^+$  ion is assumed to be 1.38 Å. It has been assumed that in the course of transition from water molecules to another the protons may be considered as a protonic gas. An equation has been derived for the electroconductivity of such a gas, in agreement with experimental data.



О КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АММИАКА И ОЗОНА,  
РАСТВОРЕННЫХ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ

С. И. Папко

Исследование кинетики реакции аммиака и озона, растворенных в  $\text{CCl}_4$ , показало, что скорость взаимодействия их велика ( $k = 39,28 \pm 0,24$ ). Установлен порядок и определена энергия активации этой реакции [1].

Ранее нами [2] было установлено, что единственным продуктом окисления аммиака озоном в воде является азотнокислый аммоний. Однако малая растворимость озона в воде (при обычных условиях), а также большая скорость взаимодействия аммиака и озона не позволили накопить достаточные продукты в количествах, достаточных для анализа. Представляло бы известный интерес с теоретической и практической точки зрения проводить окисление аммиака не в водных растворах, а в каких-либо инертных растворителях, в которых были бы растворимы исходные вещества (т. е. аммиак и озон) и нерастворимы продукты взаимодействия.

Из растворителей, подходящих по своим качествам, мы остановились на четыреххлористом углероде. Растворимость в нем озона значительно больше, чем в воде, и по нашим наблюдениям концентрация его может достигать до  $0,015\text{--}0,02$  моль/л (при комнатной температуре). Исследование химического разложения озона (растворенного в  $\text{CCl}_4$ ), проводившееся при температурах 55 и  $71^\circ\text{C}$  [3], показало, что из 17 молекул разложившегося озона лишь одна реагирует с растворителем. Таким образом инертность растворителя по отношению к озону следует считать удовлетворительной.

Необходимо отметить также, что озон, растворенный в  $\text{CCl}_4$ , не разлагается столь быстро, как в водном растворе. Так, например, в четыреххлористом углероде можно обнаружить присутствие озона (по запаху и при помощи ортотолидина) даже через неделю после насыщения, тогда как в воде озон разлагается практически полностью через несколько часов.

Растворимость аммиака в  $\text{CCl}_4$  значительно меньше, чем в воде, и по нашим наблюдениям может достигать лишь до  $0,2\text{--}0,25$  моль/л при температуре  $18\text{--}20^\circ\text{C}$ . При этом не удалось обнаружить каких-либо продуктов взаимодействия аммиака с растворителем.

Продукты окисления аммиака озоном оказались совершенно нерастворимыми в четыреххлористом углероде.

## Экспериментальная часть

Четыреххлористый углерод, применявшийся нами, был квалификации «ч. д. а.», перед употреблением он насыщался озоном для окисления возможных примесей. Озон удалялся встряхиванием с  $0,1\text{ N}$  раствором сульфата натрия. Далее следовали трехкратное промывание бидистиллированной водой и перегонка. Первые порции, содержащие большую часть воды, отбрасывались, а для опытов собиралась фракция, кипящая при  $76\text{--}77^\circ\text{C}$ . Окончательная осушка производилась твердым хлористым кальцием.

Приготовление растворов озона и аммиака в четыреххлористом углероде. Схема установки для



приготовления раствора озона в четыреххлористом углероде изображена на рис. 1. Кислород из баллона 1 осушался в колонке 2, наполненной твердым хлористым кальцием. Количество кислорода, проходящего через систему, измерялось реометром 3. Скорость пропускания кислорода была постоянной и равнялась 4 л/час. Озонирование кислорода производилось в озонаторе 4 длиной 1 м и расстоянием между трубками 2 мм. Наружная сторона трубки озонатора охлаждалась водопроводной водой. Высокое напряжение получалось от катушки Румкорфа и не превышало

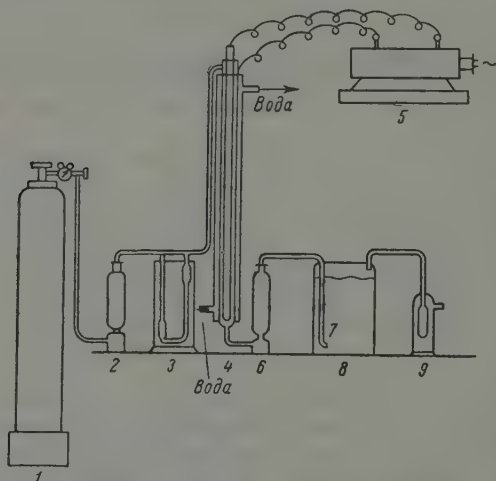


Рис. 1. Схема установки для получения раствора озона в четыреххлористом углероде: 1 — баллон с кислородом; 2 — колонка с  $\text{CaCl}_2$ ; 3 — реометр; 4 — озонатор; 5 — катушка Румкорфа; 6 — колонка с  $\text{NaHCO}_3$ ; 7 — фильтр Шотта; 8 — склянка с  $\text{CCl}_4$ ; 9 — промывалка с  $\text{KI}$ .

20 000 В. Кислород в баллонах всегда содержит небольшое количество азота (не свыше 2%), и в озонаторе при тихом разряде могли бы образоваться окислы азота. Улавливание их производилось в колонке 6, наполненной  $\text{NaHCO}_3$ . Для лучшего извлечения озона струя озонированного кислорода раздроблялась на мелкие пузырьки при помощи фильтра Шотта 7, который был впаян в трубку, подводящую озонированный кислород, и погружен в склянку 8 с четыреххлористым углеродом. Остаток нерастворившегося озона улавливался раствором йодистого калия, находившимся в промывалке 9. Четыреххлористый углерод после насыщения его озоном окрашивался в интенсивно синий цвет.

Схема установки для приготовления растворов аммиака изображена на рис. 2. Газообразный аммиак из баллона 1 осушался в колонке, наполненной твердым едким кали, и пропусклся в склянку 3 с четыреххлористым углеродом. Остатки непоглощенного аммиака улавливались водой в промывалках 4 и 5. После насыщения аммиаком четыреххлористый углерод по внешнему виду не изменялся.

Определение концентрации аммиака и озона, растворенных в четыреххлористом углероде. Аммиак. 100 мл бидистиллированной воды (находившейся в конической колбе с притертой пробкой) взвешивались на технических весах. В эту же колбу добавлялось 15–20 г (10–12 мл) раствора аммиака в четыреххлористом углероде, и смесь вновь взвешивалась.

Опытным путем было установлено, что для полного извлечения аммиака достаточно 5 мин. встряхивания. Экстрагированный аммиак оттитровался серной кислотой в присутствии метилового красного. Для получения сходящихся результатов необходимо приливать раствор аммиака  $\text{CCl}_4$  непосредственно в колбу с водой (сифоном или через нижний тубус склянки). Отбор  $\text{CCl}_4$  пипеткой (из сосуда с  $\text{CCl}_4$ ) и перенос в колбу с водой для экстракции давали значительные расхождения между параллельными пробами.

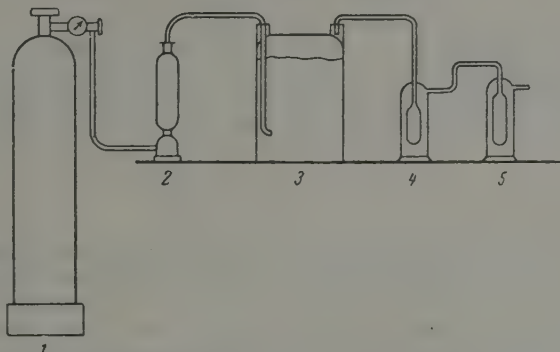


Рис. 2. Схема установки для получения раствора аммиака в четыреххлористом углероде: 1 — баллон с аммиаком; 2 — колонка с твердым KOH; 3 — склянка с  $\text{CCl}_4$ ; 4, 5 — промывалки с водой

**О з о н.** Определение концентрации озона производилось ортотолитовым методом [4, 5] и осуществлялось следующим образом. В конической колбе с притертой пробкой на технических весах взвешивалась 100 мл бидистиллированной воды и 10 мл стандартного раствора сернокислого марганца. К этой смеси добавлялся раствор озона в четыреххлористом углероде, и колба вновь взвешивалась. После трехминутного встряхивания в колбу добавлялось 5 мл стандартного [6] солянокислого раствора ортотолидина, и смесь вновь встряхивалась 2 мин. Водная вытяжка подвергалась колориметрированию.

**В з а и м о д е й с т в и е а м м и а к а и о з о н а , р а с т в о р е н н ы х в  $\text{CCl}_4$ .** Исследование скорости взаимодействия аммиака и озона в тетрахлорметане мы начали методом отбора проб. В термостат при температуре  $25^\circ\text{C}$  помещались колбы с растворами аммиака и озона в  $\text{CCl}_4$ . После 20 мин. выдержки (за это время растворы нагревались до  $25^\circ$ ) определялись исходные концентрации аммиака и озона, и растворы смешивались.

Из колбы со смесью через определенные промежутки времени в заранее подготовленные сосуды с раствором хлористого водорода в тетрахлорметане (фиксирующий раствор) отливались пробы. В отобранных пробах описанным выше способом определялась остаточная концентрация озона.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что скорость реакции между аммиаком и озоном, растворенными в тетрахлорметане, велика. В опыте 3 за 1 мин. взаимодействия концентрация озона уменьшилась в 5 раз и за последующие 4 мин. еще в 2,2 раза (всего за 5 мин. концентрация озона уменьшилась в 5,2 раза).

Отбирать пробы с промежутками меньше, чем 1 мин., практически невозможно. Поэтому дальнейшее исследование скорости реакции между аммиаком и озоном проводилось методами, позволявшими измерять остаточную концентрацию озона через интервалы, меньшие, чем 1 мин.

Одним из таких методов является струйный метод. Описание установки, при помощи которой проводились измерения, помещено в [7].

При измерении скорости реакции струйным методом временем взаимодействия реагирующих веществ является время пребывания смеси веществ в реакционной трубке. Наблюдение над скоростью реак

Таблица 1

**Изменение концентрации озона во времени**  
(25 °С; метод отбора проб)

Опыт 3						
Время отбора проб, мин	0	1	2	3	4	5
$c$ озона, моль/л · 10 <sup>4</sup>	64,54	25,13	20,48	16,03	14,88	11,50

между аммиаком и озоном в тетрахлорметане мы начали, применив реакционную трубочку с двумя кранами (рис. 3, а). Манипулируя кранами I и II, можно было в широких пределах изменять скорость течения смесей растворов в рабочей части трубки, изменяя тем самым время взаимодействия реагирующих веществ. Такая конструкция трубочки позволяла варьировать время взаимодействия от 4,5 до 55 сек. Результаты опытов с этой трубкой приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Изменение концентрации озона во времени**  
(температура 25° С; струйный метод)

Время взаимодействия, сек.	Опыт 5				Опыт 6				Опыт 9		
	0	22,9	37,5	51,5	0	4,5	4,9	6,3	0	25,2	31,2
$c$ озона, моль/л · 10 <sup>4</sup>	36,93	20,49	17,44	16,73	35,90	22,73	20,79	11,05	25,10	13,54	5,14

Как показывают данные табл. 2, за время в 4,5 сек. реагирует 30% имеющегося озона, а за 25 сек. около 50%.

На графиках, построенных по данным табл. 2, имеется значительный разброс точек, превышающий ошибку опыта. Этот разброс точек можно объяснить тем, что в реакционной трубке не успевал устанавливаться стационарный режим при изменении скорости протекания (т. е. при изменении времени взаимодействия). Увеличивать время выдержки для достижения стационарного режима не представлялось возможным, так как расход растворов был большой, и они расходовались раньше, чем удавалось отобрать пробы.

Для получения более стабильных результатов конструкция реакционных трубок несколько раз изменялась. Одна из таких конструкций представляла собой трубку, составленную из пяти частей, соединявших между собой на шлифах (рис. 3, б). Достоинством такого устройства реакционной трубки было также то, что измерения можно было проводить растворами одной и той же концентрации. Данные, полученные с трубки этой конструкции, приведены в табл. 3.

Данные, полученные при помощи трубки из пяти частей, не отличаются от предыдущих. За время в 3 сек. реагирует большая часть имеющегося в растворе озона, т. е. подтверждаются выводы о большой начальной

Таблица 3

Изменение концентрации озона во времени  
(температура 25°C; струйный метод; реакционная трубка из пяти частей)

Время взаимодействия, сек.	0	2,9	5,7	8,6	11,7	14,5
$c$ озона $\text{моль/л} \cdot 10^4$	71,22	34,45	33,86	33,30	32,38	30,30

скорости взаимодействия аммиака и озона. В дальнейшем концентрация меняется очень незначительно.

Мы попытались измерить концентрацию озона через более короткие промежутки времени. С этой целью внутренний диаметр трубки был выб-

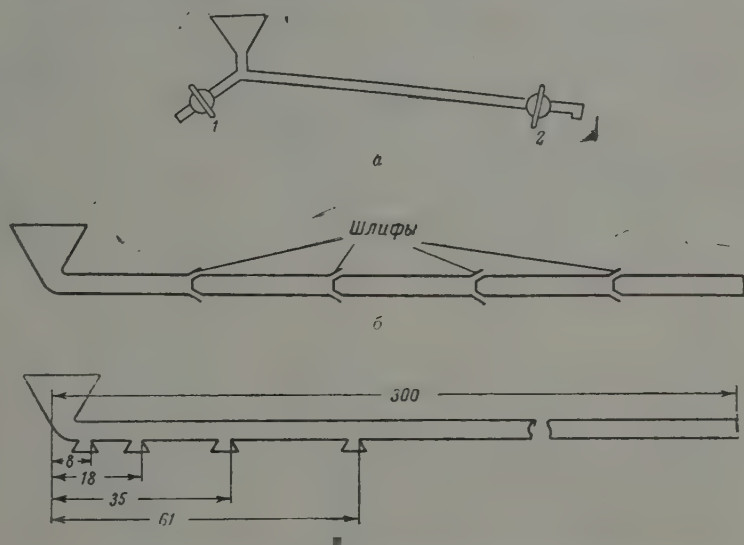


Рис. 3. Конструкции реакционных трубок: а — трубка с двумя кранами; б — трубка из пяти частей; в — трубка с отверстиями

ран равным 1 мм, а объем таким, чтобы все измерения укладывались в 1 сек. Результаты опытов с этими реакционными трубками приведены в табл. 4.

Уменьшение времени отбора проб до 0,08 сек. показало, что характер взаимодействия аммиака и озона, растворенных в  $\text{CCl}_4$ , остается прежним. В первый момент, как бы краток он ни был, реагирует большая часть имевшегося озона. Затем реакция тормозится, и концентрация озона изменяется очень медленно.

При измерении скорости взаимодействия аммиака и озона струйным методом было замечено, что на стенках реакционных трубок образуется белый осадок продуктов окисления аммиака. Осаждение вещества началось в том месте реакционной трубки, куда попадала смесь растворов аммиака и озона. Толщина осадка уменьшалась по длине трубки, т. е. получалась как бы фотография изменения концентрации озона во времени.

Таблица

## Изменение концентрации озона во времени

(температура 25°C; струйный метод; реакционные трубки диаметром 1 мм)

Время взаимодействия, сек.	О п ы т 5						О п ы т 6					
	0	0,09	0,17	0,33	0,48	0,82	0	0,08	0,15	0,28	0,42	0,82
с озона, моль/л · 10 <sup>4</sup>	97,07	22,37	19,44	18,46	17,67	17,82	78,41	17,39	17,03	16,03	15,43	13,82

Для установления соответствия между оптической плотностью осадка и остаточной концентрацией озона была изготовлена специальная реакционная трубка (рис. 3, в). Из каждого отверстия отбиралась проба для определения остаточной концентрации озона, и после проведения опыта измерялась оптическая плотность осадка, отложившегося на стенке трубки. Сравнение полученных данных приведено на рис. 4.

Как показывают кривые рис. 4, концентрация озона и оптическая плотность осадка продуктов окисления изменяются по длине трубки соответственно. Эти опыты послужили основанием для наблюдения скорости реакции по степени помутнения смеси растворов аммиака озона в тетрахлорметане. Схема, установленная, применявшаяся для этих измерений, изображена на рис. 5. Фотоэлемент был марки СЦВ-4. Лампа подсвечива-

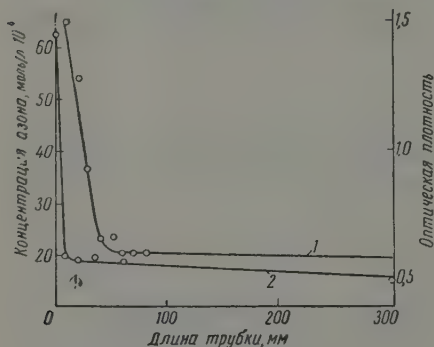


Рис. 4

рис. 4. Изменение: 1 — оптической плотности скорости и 2 — концентрации озона по длине реакционной трубки

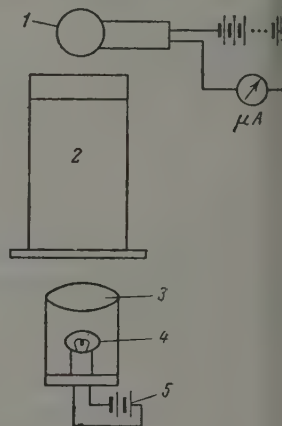


Рис. 5

Рис. 5. Схема установки для измерения скорости помутнения смеси растворов аммиака и озона в тетрахлорметане: 1 — фотоэлемент СЦВ-4; 2 — кювета со смесью растворов аммиака и озона; 3 — ливза; 4 — лампочка; 5 — аккумулятор

ния — 12-вольтовая автомобильная — накалялась от аккумулятора. Измерительный прибор — магнитоэлектрический со шкалой в 100 мкА. Результаты измерений не отличаются от данных, полученных другими методами. Вначале реакция идет очень быстро, а затем практически останавливается.

## Обсуждение результатов

Торможение реакции между аммиаком и озоном, растворенными в тетрахлорметане, возможно, на наш взгляд, по двум причинам:

1. Реакция между аммиаком и озоном является цепной. Так как в процессе взаимодействия выделяются твердые продукты, то они являют-



причиной обрыва цепей, а следовательно, и замедления реакции. В процессе реакции выделяются продукты, с которыми взаимодействуют исходные вещества, а основная реакция замедляется.

Таким веществом могла быть вода, мельчайшие капельки которой налились на стенках кюветы со смесью растворов аммиака и озона

5). Аммиак с водой давали ионы  $\text{NH}_4^+$ , которые, как это было ранее показано [2], не окисляются озоном. После смешивания растворов аммиака расходовался и на окисление, и на образование ионов.

Для подтверждения высказанных предположений были поставлены контрольные опыты. В этих опытах раствор аммиака добавлялся к раствору озона не одновременно (как это было в предыдущих опытах), а отдельными порциями, и, наоборот, к раствору аммиака отдельными порциями добавлялся раствор озона. После добавления каждой порции производилось измерение концентрации озона.

После последовательного прибавления раствора аммиака к раствору озона наблюдалось, что концентрация озона постепенно уменьшается, медленно приближаясь к нулевому значению

6). Опыты, проведенные в обратном порядке, т. е. прибавление к раствору аммиака в  $\text{CCl}_4$  отдельных порций озона, приводили, начиная с одной порции, к постепенному увеличению концентрации озона.

Эти опыты подтверждают высказанное предположение о взаимодействии воды (образовавшейся в результате реакции между аммиаком и озоном) с аммиаком и образовании иона аммония, не окисляющегося озоном. Постепенное накопление озона при добавлении отдельными порциями раствора аммиака в  $\text{CCl}_4$  также подтверждает предположение о связывании аммиака в ион аммония и отвергает предположение о цепном механизме взаимодействия аммиака и озона.

### Выводы

1. Проводились наблюдения за скоростью взаимодействия аммиака и озона несколькими методами.

2. Установлено, что вначале скорость реакции весьма велика, а затем резко падает. За время, равное 0,08 сек., успевает прореагировать около 50% находившегося в растворе озона.

3. Взаимодействие аммиака и озона в тетрахлорметане, по-видимому, носит цепного характера.

4. Торможение реакции происходит вследствие выделения воды и образования ионов аммония, не окисляющихся озоном [2].

И-й Московский государственный медицинский институт  
им. Н. И. Пирогова

Поступила  
12.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- И. Папко, Ж. физ. химии, 31, 1636, 1957.  
И. Папко, Ж. прикл. химии, 22, 667, 1949.  
J. Bowen, E. A. Moelwyn-Hyges and C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A, 134, 211, 1932.  
Zehender, Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch und Hyg., 43, 144, 1952.  
Zehender, W. Stumm, Mitt. Gebiete Lebensmitteluntersuch und Hyd. 44, 206, 1953.  
Landarts, Methods of water analysis, 8 ed. N. Y., p. 20, 1936.  
И. Папко, Л. А. Николаев, Ж. физ. химии, 30, 2582, 1956.

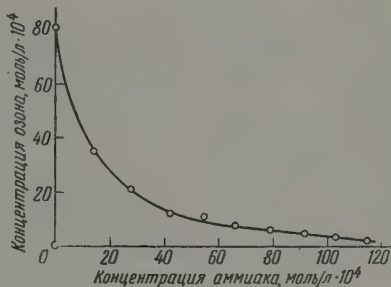


Рис. 6. Изменение концентрации озона при последовательном прибавлении раствора аммиака к раствору озона

KINETICS OF INTERACTION BETWEEN AMMONIA AND OZONE, DISSOLVED  
IN CARBON TETRACHLORIDE*S. I. Papko (Moscow)*

## S u m m a r y

The rate of interaction between ammonia and ozone has been followed by spectroscopic methods. It was found that the rate is very high in the initial stages and then falls sharply. Over 50% of the ozone in the solution reacts during the first 0.08 sec. The interaction of ammonia and ozone in tetrachloromethane (carbon tetrachloride?) is not of a simple character. Retardation of the reaction takes place owing to evolution of water and formation of ammonium ions not subjected to oxidation by ozone.

---

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ  $n$ -ПОЛУПРОВОДНИКОВ  
ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ, АТОМОВ И РАДИКАЛОВ\*

И. А. Мясников

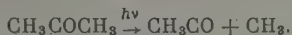
Исследование электропроводности полупроводниковых адсорбентов в процессе хемосорбции простых молекул, атомов и радикалов представляет интерес в связи с изучением элементарных актов и механизма гетерогенных каталитических реакций. Метод исследования хемосорбции и каталитических реакций на полупроводниковых контактах, основанный на измерении их электропроводности во время протекания процесса, позволяет, как показали наши опыты, при определенных условиях наблюдать образование и исчезновение промежуточных продуктов реакции в виде хемосорбированных атомов и радикалов [1]. Специально проведенные опыты по проводимости полупроводниками постоянного и переменного токов различной частоты в атмосфере газов и паров свидетельствуют о том, что вызванное хемосорбцией частиц изменение электропроводности полупроводниковых контактов, имеющих мозаичную структуру, связано в основном с обратимым изменением при поверхностной проводимости. При высоких температурах и больших давлениях обратимое изменение приповерхностной проводимости, однако, искажается благодаря обратимым химическим реакциям адсорбтива с адсорбентом, могущим занять место в этих условиях, или заметным скоростям диффузии адсорбированных частиц с поверхности в объем кристалла и примесей — из объема к поверхности. Исследование хемосорбции в широком интервале температур, кроме того, показало, что в ряде случаев хемосорбция или совсем не сопровождается изменением электропроводности, или оно имеет место лишь выше некоторой температуры. Так, например, хемосорбция молекулярного водорода на окиси цинка — типичном представителе электронных полупроводников, наблюдается при  $-80^\circ$  [2], в то время как заметное изменение проводимости адсорбента, вызванное хемосорбцией водорода, обнаруживается лишь при температуре выше  $80-100^\circ\text{C}$ .

Другое явление, как показано в [1] и настоящей работе, наблюдается в случае хемосорбции атомарного водорода. Атомы водорода, попадая на поверхность адсорбента, легко ионизируются даже при температуре жидкого воздуха с образованием положительных ионов, о чем свидетельствуют электропроводности  $n$ -полупроводников ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ). Близкие явления наблюдаются и в случае хемосорбции других веществ. Примером могут служить углеводороды, хемосорбция которых не вызывает большого изменения проводимости, в то время как соответствующие радикалы, как показано нами, при хемосорбции существенно изменяют ее. Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что хемосорбция — сложный химический процесс, протекающий с образованием хемосорбированных молекул, атомов, радикалов и ионов, связанных, по видимому, с самыми различными центрами поверхности — катионами, анионами, дефектами кристалла.

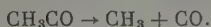
\* В экспериментальной части настоящей работы принимала участие ст. лаборант А. П. Сысоева, которой автор выражает благодарность.



м. рт. ст. При фотоллизе ацетона, как известно [5,6], первичным актом процесса является распад ацетона по реакции:



и температуре выше  $60^\circ\text{C}$  [7] ацетильные радикалы распадаются по уравнению:



Эксперименты проводились нами при температурах от  $120$  до  $350^\circ\text{C}$ . В качестве полупроводниковых адсорбентов были применены  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ , которые готовились в виде тонких пленок (около  $3-5 \mu$ ) нанесением малых количеств водной суспензии на кварцевые подложки-трубки с закрепленными на них платиновыми контактами, выведенными наружу. Для поддержания нужной температуры пленок кварцевые трубки-носители обогревались введенными внутрь платиновыми спиралями. Температура пленки измерялась термопарами, спаи которых находились на пленках.

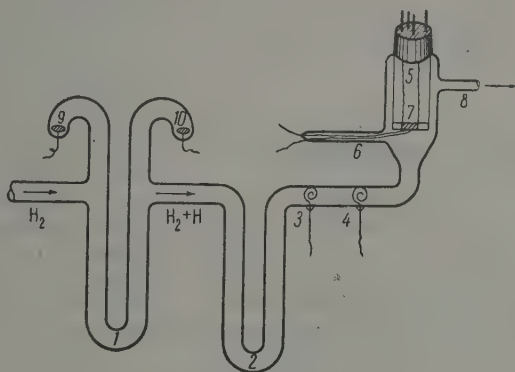
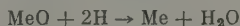


Рис. 1. Проточная установка для получения атомов водорода и азота: 1 — разрядная трубка; 2 — ловушка; 3 — 4 — электрофильтр; 5 — реакционный сосуд; 6 — термопара; 7 — пленка полупроводника; 8 — выход потока

Предварительные опыты с атомарным водородом показали, что заметная скорость восстановления полупроводников атомами водорода по реакции:



не имела места, о чем свидетельствовала воспроизводимость проводимости пленок от опыта к опыту. Перед опытами с разрядом или облучением адсорбент приводился в термодинамическое равновесие с молекулярным газом, о наличии которого можно было судить по постоянству проводимости.

**Результаты.** Введение  $\gamma$ -источника в рабочую камеру, в которой находилась ампула с водородом или азотом и пленкой, или включение разряда в установке вызывало обратимое увеличение проводимости пленки, температура которой поддерживалась постоянной (рис. 2 и 3). При установившемся процессе проводимость достигала некоторого стационарного значения и при неизменности условий опыта оставалась постоянной. После прекращения облучения или выключения разряда при комнатной температуре и ниже ее значение не изменялось, при повышенных температурах — постепенно спадало до первоначального. В опытах при комнатной температуре, если после облучения пленка  $\text{ZnO}$  прогревалась, а затем снова охлаждалась до комнатной температуры, проводимость ее становилась такой, какой она была до облучения. В опытах с атомарным водородом, при тех малых концентрациях атомов водорода, которыми мы располагали, проводимость изменялась в несколько раз. По мере увеличения температуры, после некоторого оптимального



ее значения, эффект прироста проводимости уменьшается (рис. 3 и 4). Так, например, в случае  $\gamma$ -облучения водорода в присутствии окиси цинка ее проводимость при температурах свыше  $350^\circ\text{C}$  практически не меняется (рис. 2). При температуре жидкого воздуха эффект изменения проводимости также мал по сравнению, например, с аналогичным эффектом при  $100^\circ$ . На рис. 3 показана зависимость стационарных значений проводимости ZnO в водороде и азоте от температуры при различных мощностях разряда. Из рисунка видно, что кривые ( $\lg \sigma - 1/T$ ) в интервале температур от  $25$  до  $300^\circ\text{C}$  имеют прямолинейные участки, изменение наклона которых в этом интервале температур связано, по-видимому, с известным для полупроводников явлением — уменьшением энергии активации проводимости по мере увеличения концентрации примесей. Это явление, одне

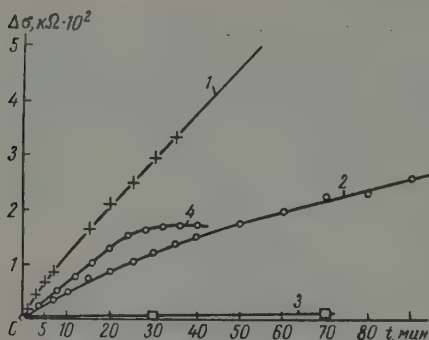


Рис. 2. Изменение проводимости ZnO в  $\text{H}_2$  и  $\text{N}_2$  при  $\gamma$ -облучении (мощность дозы 1000 рентген. сек); давление газов — 1 атм. Для водорода: 1 —  $17^\circ$ ; 2 —  $250^\circ$ ; 3 —  $350^\circ$ ; для азота 4 —  $17^\circ$

ко, в наших опытах связано только с поверхностными примесями (хемосорбированными атомами водорода) и поверхностной проводимостью

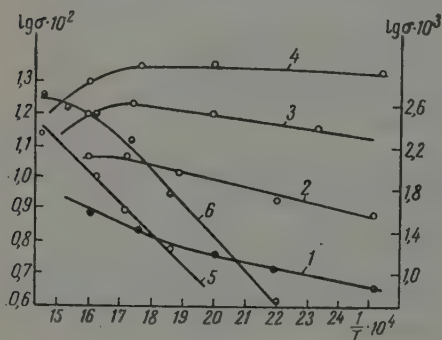


Рис. 3

Рис. 3. Изменение стационарных значений проводимости ZnO с температурой при хемосорбции атомов H и N в зависимости от интенсивности разряда в разрядной трубке. Для водорода: 1 — без разряда; 2 — интенсивность разряда  $i_0 = 1$ ; 3 —  $2i_0$ ; 4 — (в произвольных единицах). Для азота: 5 — без разряда; 6 — интенсивность разряда  $i_0 = 1$

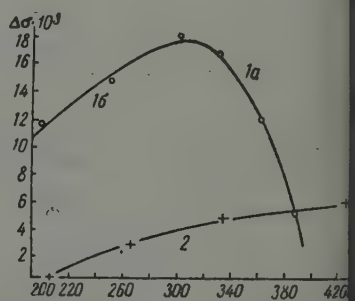


Рис. 4

Рис. 4. Изменение стационарных значений проводимости: 1 — ZnO и 2 —  $\text{TiO}_2$  с температурой в водороде в присутствии H-атомов

Свыше  $300^\circ\text{C}$  наблюдается излом и спад проводимости так, что при достаточно высоких температурах (около  $400^\circ\text{C}$ ) разряд в водороде при данной интенсивности практически не изменяет проводимости ZnO, подобно тому, что имело место и в случае  $\gamma$ -облучения системы ( $\text{H}_2 + \text{ZnO}$ ) (рис. 2).

Увеличение проводимости  $n$ -полупроводниковых пленок, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулярным водородом и азотом при  $\gamma$ -облучении или разряде, связано, по всей вероятности, с хемосорбцией атомов водорода и азота на поверхности пленки.

рбцией и последующей ионизацией на поверхности полупроводника разующихся в этих условиях атомов.

Опыт показывает, что энергия активации изменения проводимости  $\text{ZnO}$ , вызванная хемосорбцией атомов  $\text{H}$ , составляет около 2 ккал, в то время как энергия активации аналогичного эффекта в случае хемосорбции молекулярного водорода составляет  $\sim 30$  ккал [4]. Молекулы азота, очевидно, не хемосорбируются на  $\text{ZnO}$  и, согласно опыту, не изменяют проводимости, атомы же азота хемосорбируются с образованием положительно заряженных ионов. Установление стационарных значений про-

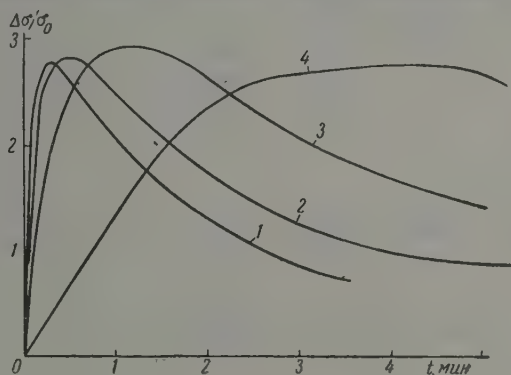
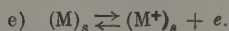
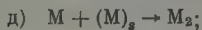
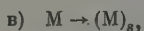
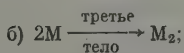
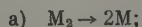


Рис. 5. Изменение проводимости пленки  $\text{ZnO}$  при впуске паров спирта в реакционный сосуд: 1 —  $390^\circ$ ; 2 —  $370^\circ$ ; 3 —  $350^\circ$ ; 4 —  $320^\circ$ ; 5 — впуск водорода при  $390^\circ$ .

водимости при хемосорбции атомов и уменьшение эффекта с ростом температуры связаны, вероятно, с тем, что на поверхности полупроводника имеют место следующие конкурирующие реакции:



Благодаря этим процессам устанавливается стационарная концентрация атомов в объеме хемосорбированных атомов на поверхности полупроводника и равновесное, в отношении хемосорбированных атомов, значение проводимости согласно реакции е). Энергии активации реакций б) и в) малы, реакций г) и д) — значительно больше, так как в том случае они определяются разрывом связей и миграцией частиц по поверхности. С повышением температуры, следовательно, скорость реакций а), б) и в) практически не изменится [скорость реакции а) не зависит от температуры], в то время как скорость реакций г) и д) значительно возрастает, что приводит к уменьшению концентрации хемосорбированных атомов  $(\text{M})_s$ , а следовательно, к сдвигу равновесия е) влево, т. е. к уменьшению эффекта проводимости. Увеличение температуры, однако, само по себе сдвигает равновесие е) вправо. Существование максимума в зависимости от прироста проводимости  $\text{ZnO}$ , вызванного хемосорбцией атомов  $\text{H}$ , от тем-

пературы (рис. 4) можно объяснить, по-видимому, этими противоположно направленными процессами\*.

Кинетика увеличения и спада электропроводности пленки при хемосорбции на ней атомов Н и реакции рекомбинации хемосорбированных ионов удовлетворительно согласуются со следующими выражениями<sup>2</sup>

$$\frac{d(\Delta\sigma)}{dt} = k_1[H]_s, \quad (III) \quad \frac{d(\Delta\sigma)}{dt} = -k_2(\Delta\sigma)^2, \quad (IV)$$

где  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ ,  $\sigma_0$  — проводимость пленки до разряда,  $k_1$  и  $k_2$  — кинетические постоянные, зависящие от температуры. На рис. 86 (кривые 3, 4, 5, 6) показано выполнение зависимости (IV). Энергии активации увеличения проводимости при хемосорбции атомов Н и ее спада в отсутствие

атомов Н в объеме составляют соответственно 2 ккал и 35 ккал. Малая величина энергии активации реакции



позволила предположить, что атом водорода, появляющийся на поверхности контакта в качестве промежуточных продуктов при гетерогенной каталитической реакции, могут быть обнаружены по значительному

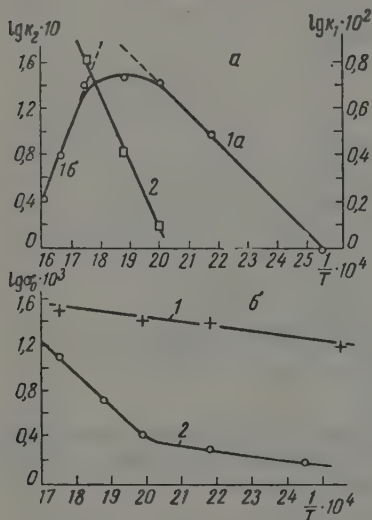


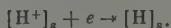
Рис. 6. Изменение проводимости ZnO при хемосорбции  $CH_3$ -радикалов. а — зависимость величин: 1 —  $k_1$  и 2 —  $k_2$  от  $1/T$ , б — зависимость стационарной проводимости, температуры в парах ацетона: 1 — без освещения и 2 — с освещением.

менению проводимости полупроводникового контакта во время реакции. Опыты по дегидрированию изопропилового спирта на пленке ZnO опровергли предположение [1]. Присутствие атомов водорода на поверхности (до того, как они успевают рекомбинировать) и в этом случае фиксируется значительным изменением электропроводности пленки. На рис. 87 показано изменение проводимости ZnO, записанное при помощи осциллографа, которое имеет место при впуске малых порций изопропилового спирта в нагретый до различных температур реакционный сосуд. Давле-

\* Стационарная концентрация атомов в объеме в основном определяется условием равенства скоростей реакций а) и б), т. е. уравнением:  $k_a I [H_2]_v = k_b [H]_v^2$ , где  $k_a$ ,  $k_b$  — кинетические постоянные;  $I$  — интенсивность  $\gamma$ -излучения или разряд; стационарная концентрация хемосорбированных атомов — равенством скоростей реакций в) и г) [при больших заполнениях поверхности следует учитывать и реакцию д), т. е. уравнением:  $k_b [H]_v (1 - \theta) = k_r [H]_s^2$ , где  $k_b$ ,  $k_r$ ,  $k_d$  — кинетические постоянные,  $\theta$  — степень заполнения поверхности].

Изменение проводимости пленки связано с реакцией е) и может быть определено из уравнений:  $\frac{[H^+]_s \cdot [e]}{[H]_s} = \text{Const}$  (условие равновесия) и  $[H^+]_s + [Zn^{2+}] = [e]$  (условие электронейтральности).

\*\* Выражение а) справедливо до тех пор, пока можно пренебречь обратной реакцией:



ие в сосуде составляло  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., объем сосуда —  $50 \text{ см}^3$ . увеличением давления паров спирта эффект «всплеска проводимости» уменьшается и затем исчезает, что связано, по-видимому, с более быстрым увеличением скорости рекомбинации атомов Н по сравнению со скоростью хемосорбции и ионизации (первая — пропорциональна  $[\text{H}]^2$ , вторая —  $[\text{H}]$ ) и хемосорбцией молекул спирта, уменьшающих проводимость. На том же рисунке для сравнения приведена осциллограмма изменения проводимости  $\text{ZnO}$  при впуске молекулярного водорода в том же количестве, какое образуется при полном азложении всей порции спирта, использованной в предыдущем опыте до дегидрирования. Все опыты были проделаны с одной и той же пленкой  $\text{ZnO}$ . Обнаруженный эффект воспроизводим. Специальным опытом было показано, что пары ацетона, образующиеся наряду с водородом при дегидрировании незначительных количеств изопропилового спирта, практически не изменяют проводимости пленки  $\text{ZnO}$ . Следовательно, эффект «всплеска проводимости» может быть связан лишь с образованием на поверхности  $\text{ZnO}$  атомов водорода в качестве промежуточных продуктов реакции дегидрирования.

Энергия активации увеличения проводимости  $\text{ZnO}$ , рассчитанная по подъему этих кривых, составляет 46 ккал, т. е. по своему значению близка к энергии активации разложения изопропилового спирта на  $\text{ZnO}$ , най-

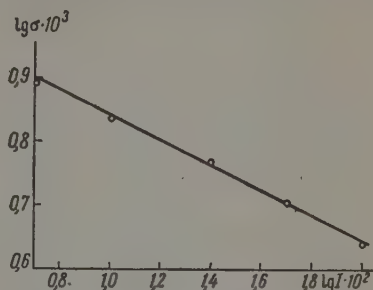


Рис. 7. Зависимость проводимости  $\text{ZnO}$  в парах ацетона при  $t = 250^\circ$  от интенсивности падающего света  $I$  (в относительных единицах)

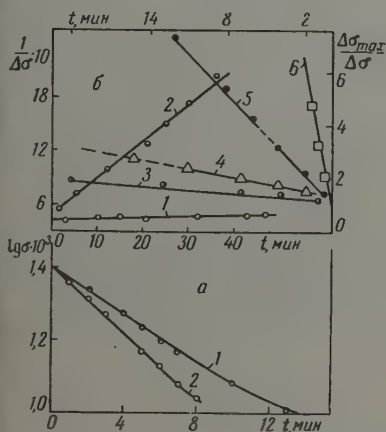


Рис. 8. Кинетика изменения проводимости  $\text{ZnO}$  в присутствии и отсутствии в объеме радикалов Н и  $\text{CH}_3$  при фотолизе ацетона. 1— $185^\circ$ ; 2— $230^\circ$ . — Изменение проводимости в парах ацетона после выключения света: 1— $185^\circ$ ; 299° ( $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$ ) и в водороде после выключения разряда: 3— $301^\circ$ ; 4— $330^\circ$ ; 5— $362^\circ$  (оси координат сверху и справа,  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0$ )

енной нами обычным методом ранее [7]. Это и следовало ожидать, так как имитирующей стадией всего процесса изменения электропроводности при реакции дегидрирования спирта является, по всей вероятности, распад молекул спирта. Энергия активации спада электропроводности, рассчитанная по спаду кривых, согласно уравнению (IV), составляет 34 ккал. полученная величина близка по своему значению к тому, что было получено в опытах с атомарным водородом (35 ккал).

Таким образом, резкое увеличение проводимости пленки, наблюдаемое при впуске паров спирта, связано с образованием атомарного водорода на поверхности.

Кроме указанных процессов, мы исследовали методом электропроводности хемосорбцию и рекомбинацию на поверхности окиси цинка метильных радикалов. Хемосорбция метильных радикалов, в противоположность атомам водорода, приводит к уменьшению проводимости *n*-полупроводников, т. е. метильные радикалы поверхности полупроводника ведут себя как акцепторы электронов. Однако при повышенных температурах этот эффект (как и в случае атомов H) с ростом температуры уменьшает (рис. 6, б), что связано, вероятно, также с наличием нескольких конкурирующих реакций типа (II)\*; реакция для этого случая следует заменить реакцией  $(\text{CH}_3)_s + e_s = (\text{CH}_3^-)_s$ .

$I/I_0$	$v/v_0$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_1$ , мм рт. ст. ацетона
1,00	1,00	290	45
0,50	0,48	290	45
0,25	0,24	290	45
1,00	1,00	260	45
1,00	0,54	260	22
0,25	0,25	260	45

Кинетика спада проводимости ZnO (при наличии в объеме радикалов  $\text{CH}_3$ ) и возрастания (в отсутствие радикалов) удовлетворительно описывается уравнениями вида:

$$\lg \sigma = -k'_1 [\text{CH}_3]_s t + \text{const} \quad \text{и} \quad \frac{1}{\Delta \sigma} = k_2 t + \text{const},$$

где  $\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma$ ;  $\sigma_0$  — проводимость в начале опыта (до облучения ультрафиолетом);  $\sigma$  — проводимость в течение опыта;  $k'_1$  и  $k_2$  — кинетические постоянные, зависящие от температуры (рис. 6, а и 8). Эти зависимости могут быть выведены из предположения, что скорость уменьшения проводимости при хемосорбции радикалов пропорциональна их концентрации на поверхности и концентрации свободных носителей тока в поверхностном слое, скорость же увеличения проводимости пропорциональна квадрату концентрации хемосорбированных ионов (рекомбинация). Из рис. 6, видно, что свыше  $300^\circ\text{C}$  имеет место излом кривой ( $\lg k_1 - 1/T$ ) и уменьшение величины  $k_1 = k'_1 [\text{CH}_3]_s$  с температурой. Это объясняется, по-видимому, как и в случае стационарных значений  $\sigma_1$  (рис. 6, б), тем, что при постоянной интенсивности света с ростом температуры становится заметна убыль концентрации хемосорбированных радикалов благодаря реакции рекомбинации. В таблице показана зависимость относительной скорости спада проводимости пленки ZnO ( $v/v_0$ ) при хемосорбции метильных радикалов от относительной интенсивности падающего света ( $I/I_0$ ) и давления паров ацетона.

На рис. 7 дана зависимость стационарного значения проводимости ZnO от интенсивности падающего света. Наклон прямой составляет  $\sim -0,25$ . Зависимость проводимости пленки от интенсивности поглощенного света выведенная на основании предполагаемых реакций (II), имеет следующий вид\*\*:

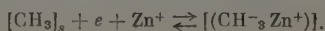
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{4\sqrt{I}},$$

т. е. теоретический наклон прямой ( $\lg \sigma - \lg I$ ) должен быть равен  $-0,25$ .

Вычисленные на основании приведенных данных (участки кривой 1, а; 1, б и кривая 2 рис. 6, б) энергии активации поверхностных элементарных реакций

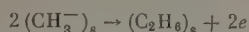
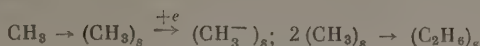
\* Однако в случае фотоллиза ацетона кроме реакций (II) могут иметь место реакции радикалов  $\text{CH}_3$  с ацетоном и продуктами фотоллиза ацетона.

\*\* При этом предполагается, что на поверхности имеет место следующая реакция





арных реакций



имеют следующие величины: 4—5 ккал; 20 ккал; 27 ккал.

### Выводы

1. Хемосорбция атомов и радикалов на поверхности *n*-полупроводников  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  сопровождается значительно большей ионизацией (понимая под этим образование как положительно, так и отрицательно заряженных частиц), чем это имеет место в случае хемосорбции молекул, степень ионизации которых в ряде случаев определяется, по-видимому, степенью диссоциации хемосорбированных молекул на атомы.

2. Энергии активации образования ионов при хемосорбции атомов  $\text{H}$ ,  $\text{N}$  и радикалов  $\text{CH}_3$  лежат в пределах 2—5 ккал, в то время как для соответствующих молекул значительно выше:  $\text{H}_2$ —30 ккал,  $\text{O}_2$ —8 ккал,  $\text{N}_2$ -ионы не образуются (хемосорбция  $\text{N}_2$  на  $\text{ZnO}$  и  $\text{TiO}_2$ , по-видимому, не имеет места); углеводороды очень слабо изменяют проводимость, что указывает на то обстоятельство, что при хемосорбции они, по-видимому, не распадаются на радикалы.

3. Метод, основанный на измерении проводимости полупроводников, равно как и работы выхода полупроводников в условиях, в которых образуются свободные атомы и радикалы, может быть использован для идентификации свободных атомов и радикалов и для исследования механизма гетерогенных каталитических реакций на полупроводниковых контактах. Малогабаритные кристаллические индикаторы свободных радикалов могут, вероятно, найти применение в самых различных областях химии.

4. Приведенный в настоящей работе пример обнаруживания на поверхности контакта хемосорбированных атомов водорода, образовавшихся в качестве промежуточного продукта в результате реакции дегидрирования, может быть распространен на исследование различных гетерогенных каталитических реакций, протекание которых связано с образованием радикалов. Полученные данные ставят под сомнение правильность метода Зурмана и Ведлера [8], в котором учитывается лишь влияние молекул промежуточных веществ на электропроводность металлических пленок, а не радикалов, образующихся при гетерогенных реакциях разложения, например—той же муравьиной кислоты на никеле.

В последнее время нами было установлено, что пленки полупроводников обнаруживают присутствие радикалов и в жидких средах, например при облучении жидких углеводородов  $\gamma$ -излучением.

Физико-химический  
институт им. Л. Н. Карпова

Поступила  
12.V.1958.

### ЛИТЕРАТУРА

- И. А. Мясников, Докл. АН СССР, 120, № 6, 1298, 1958.
- H. Taylor, Sickmann, J. Amer. Chem. Soc., 54, 602, 1932.
- В. П. Бонч-Бруевич, Ж. физ. химии, 27, 662, 1953.
- Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 79.
- И. А. Мясников, Ж. физ. химии, 32, 841, 1958.
- E. Gogin, Acta phys. chim. (USSR) 8, 513, 1938; J. Chem. Phys., 7, 256, 1938.
- Н. А. Прилежаева, А. Н. Теренин, Trans. Faraday Soc., 31, 1483, 1935.
- И. А. Мясников, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 99, 277, 1954.

## ELECTROCONDUCTIVITY OF SEMI-CONDUCTORS IN THE CHEMISORPTION OF MOLECULES, ATOMS AND RADICALS

I. A. Myasnikov (Moscow)

## Summary

The chemisorption of atoms and radicals on the surface of the *n*-semi-conductors  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$  is accompanied by considerably more ionization (by which is understood the formation of both positive and negative particles) than takes place in the chemisorption of molecules, the degree of ionization of which in a number of cases is evidently determined by the degree of dissociation of the chemisorbed molecule into atoms.

The activation energy of ion formation in the chemisorption of H and N atoms and  $\text{CH}_3$  radicals lies within the limits of 2–5 kcal, whereas for the corresponding molecules it is considerably higher:  $\text{H}_2$  — 30 kcal,  $\text{O}_2$  — 8 kcal,  $\text{N}_2$  — no ions are formed (chemisorption of  $\text{N}_2$  evidently does not take place on  $\text{ZnO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ ). Hydrocarbons change the electroconductivity only to a slight extent, indicating that they evidently do not decompose to radicals on chemisorption.

The method of measuring the electroconductivity of semi-conductors under conditions of formation of atoms and free radicals may be used to identify the atoms and radicals and in studies of the mechanism of heterogeneous catalytic reactions on semi-conductor contacts. Small size crystal indicators will probably find application in various fields of chemistry.

The illustration presented in the present work of detecting of the surface of the contact chemisorbed hydrogen atoms formed as intermediates in the dehydrogenation reaction may be extended to investigations of various catalytic reactions proceeding with the formation of radicals. Recently we have shown that semi-conductor films reveal the presence of radicals also in liquid systems, for instance during irradiation of liquid hydrocarbons by  $\gamma$ -rays.

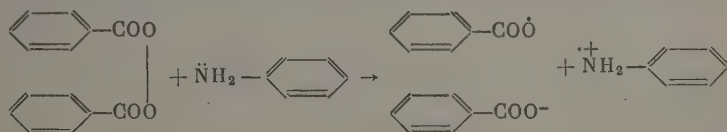
---

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

## VI. О МЕХАНИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА С АМИНАМИ

Р. И. Милютинская и Х. С. Багдасарьян

С. П. Гамбаряном [1, 2] было установлено, что первичные, вторичные и третичные амины быстро реагируют с перекисью бензоила с образованием бензойной кислоты и О-бензоилгидроксиламина или его N-алкильных производных. Согласно механизму, предложенному Хорнером [3], первой стадией взаимодействия перекиси бензоила с амином является образование комплекса с последующим переходом электрона от молекулы амина к молекуле перекиси



Вторая стадия заключается в переходе протона от аминиевого ион-радикала к бензоатному иону. Протон переходит или от атома азота (первичные и вторичные амины), или от атома углерода алкильной группы или фенильного кольца (третичные амины). В результате этой стадии происходит образование радикальной пары, вступающей в дальнейшие реакции. Образование свободных радикалов при взаимодействии перекиси бензоила с аминами было подтверждено О. А. Чалтыкяном [4] и Хорнером [5] по поглощению NO. Хорнер [6] показал, что система перекись бензоила — диметиланилин способна инициировать полимеризацию виниловых соединений при 20°.

Кинетика взаимодействия перекиси бензоила с аминами исследована очень мало. В настоящей работе получило дальнейшее развитие небольшое исследование, проведенное нами [7] раньше в этой области. Кроме того, мы поставили перед собой цель непосредственно доказать образование свободных радикалов при взаимодействии перекиси бензоила с вторичными ароматическими аминами, используя для этого метод полимеризации и реакцию с дифенилпикрилгидразином. Нам представлялось также желательным убедиться в том, что при взаимодействии перекиси бензоила с аминами переход атома водорода или протона от амина к перекиси не является стадией, определяющей скорость этих реакций. С этой целью мы определили для этой реакции кинетический изотопный эффект при замене атомов водорода в аминогруппе на дейтерий.

## Экспериментальная часть

Перекись бензоила очищена растворением в хлороформе и пересаживанием метиловым спиртом. Промытый спиртом продукт высушен в высоком вакууме. Анилин получен восстановлением оловом нитробензола, приготовленного нитрованием криоскопически чистого бензола. Часть опытов проведена с анилином, очищенным переводом в сульфат с последующим выделением основания избытком едкого кали. Дифениламин марки «х. ч.» трижды перекристаллизован из этилового спирта. Фенилендиамин в растворе бензола очищен пропусканием через колонку с активированным углем в токе азота. Последующая перекристаллизация также проводилась в токе азота. *n*-Аминобензойная кислота и *n*-нитроанилин применялись без дальнейшей очистки.

Анилингидрохлорид перекристаллизован из 10%-ной соляной кислоты в присутствии активированного угля в токе азота.

N-дейтероанилин приготовлен взбалтыванием анилина с тяжелой водой (99,7% D<sub>2</sub>O): 9,3 мл анилина в смеси с 2 мл тяжелой воды взбалтывались 15 мин. в делительной воронке, после чего водный слой отделялся и добавлялась новая порция тяжелой воды. Эта операция повторялась 10 раз. Так как высушивание N-дейтероанилина представляет известные трудности и связано с опасностью обратного обмена, то N-дейтероанилин хранился над слоем тяжелой воды в вакууме в запаянных ампулах.

N-дейтеродифениламин приготовлен обменом с тяжелой водой легкого дифениламина: 0,53 г дифениламина и 5,5 г тяжелой воды взбалтывались при 80° в течение 1 часа, после чего вода отгонялась от дифениламина в высоком вакууме.

$\alpha$ ,  $\alpha'$ -Дифенил- $\beta$ -пикрилгидразин и соответствующий ему гидразил приготовлены по методу Ренна и Гольдшмидта [8]\*.

Кинетика взаимодействия перекиси бензоила с аминами исследовалась в растворе бензола методом отбора проб и йодометрическим определением перекиси. Кинетик полимеризации метилметакрилата, инициированная системой перекиси бензоила — дифениламин, изучалась dilatометрическим методом с применением вакуума и низких температур для удаления воздуха и заполнения dilatометра\*\*.

**Полученные результаты.** Д и ф е н и л а м и н. При взаимодействии перекиси бензоила (0,02 M) с дифениламином (0,2 M) в растворе бензола при 20° не происходит образования двуокиси углерода выход бензойной кислоты составляет 65% от теоретического.

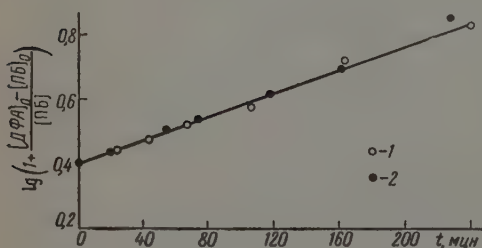


Рис. 1

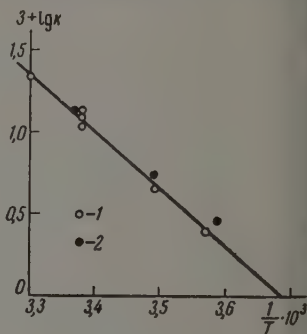


Рис. 2

Рис. 1. Проверка постоянства константы скорости второго порядка для взаимодействия перекиси бензоила с дифениламином: 1 —  $[DFA]_0 = 3,33 \cdot 10^{-3}$  M,  $[PB]_0 = 8,33 \cdot 10^{-3}$  M; 2 —  $[DFA]_0 = 8,33 \cdot 10^{-3}$  M,  $[PB] = 3,33 \cdot 10^{-3}$  M

Рис. 2. Прямая Аррениуса для реакции перекиси бензоила с дифениламином: 1 — данные настоящей работы; 2 — данные работы [7]

Ранее нами было найдено [7], что реакция перекиси бензоила с дифениламином в растворе бензола при 6° подчиняется уравнению первого порядка как по перекиси бензоила, так и по дифениламину при большом избытке последнего. Мы поставили два опыта при 23° в растворе бензола с концентрациями перекиси  $3,33 \cdot 10^{-3}$  и  $8,33 \cdot 10^{-3}$  моль/л и концентрациями амина соответственно  $8,33 \cdot 10^{-3}$  и  $3,33 \cdot 10^{-3}$  моль/л. В обоих опытах константы второго порядка оказались одинаковыми до глубины превращения 70% (рис. 1).

Температурная зависимость константы скорости реакции представлена на рис. 2. На этом же рисунке нанесены также точки, полученные нами ранее. Мы считаем данные новой серии опытов более точными, из этих данных следует

$$k = 1,17 \cdot 10^{10} \exp(-16400/RT) \text{ л/моль сек}^{***}. \quad (1)$$

\* Синтезы этих веществ проведены Э. А. Мистрюковым.

\*\* Все опыты по полимеризации проведены З. А. Синицкой.

\*\*\* В работе [7] вследствие арифметической ошибки приведено неправильное выражение для константы скорости.



Чтобы установить, происходит ли образование свободных радикалов при взаимодействии перекиси бензоила с дифениламином, к раствору перекиси бензоила ( $2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$  М) и дифениламина ( $2 \cdot 10^{-3}$ — $4 \cdot 10^{-2}$  М) в бензоле добавлялся  $\alpha$ ,  $\alpha$ -дифенил- $\beta$ -пикрилгидразин (ДФПГ·Н). При 23° желтая окраска его быстро сменяется фиолетовой окраской дифенилпикрилгидразида (ДФПГ). Путем спектрофотометрирования при 520 мμ на спектрофотометре Бекмана было установлено, что при указанных концентрациях реагентов скорость образования дифенилпикрилгидразида составляет  $\sim 1/5$  от скорости расхода перекиси бензоила. Константа скорости взаимодействия перекиси бензоила с дифениламином в присутствии ДФПГ·Н оказалась равной  $0,94 \cdot 10^{-2}$  л/моль сек, что очень близко к величине, найденной в его отсутствие ( $1,07 \cdot 10^{-2}$ ). Из этих опытов следует, что при взаимодействии перекиси бензоила с дифениламином происходит образование радикалов, способных отрывать водород от ДФПГ·Н, и что ни ДФПГ·Н, ни ДФПГ не влияют на скорость взаимодействия перекиси бензоила с дифениламином.

Следует заметить, что ни перекись бензоила, ни дифениламин, взятые в отдельности, не превращают ДФПГ·Н в ДФПГ. Однако ДФПГ реагирует с дифениламином и превращается при этом в ДФПГ·Н\*. При концентрациях дифениламина порядка  $10^{-3}$  М и ДФПГ порядка  $10^{-4}$  М реакция доходит до равновесия, которое, по-видимому, определяется обратимыми реакциями:



где НА — дифениламин,  $\dot{\text{А}}$  — дифенилазот, А — А — тетрафенилгидразин.

Обратимость реакций (2) и (3) непосредственно доказывается следующим опытом. При смешении бензольных растворов тетрафенилгидразина и ДФПГ·Н (концентрация каждого компонента  $2 \cdot 10^{-4}$  М) происходит постепенное образование ДФПГ, что обнаруживается по нарастающей окраске свободного радикала.

Образование свободных радикалов при взаимодействии перекиси бензоила с дифениламином было также доказано методом полимеризации. При добавлении к метилметакрилату перекиси бензоила и дифениламина (концентрация каждого компонента  $5 \cdot 10^{-3}$  М) происходит полимеризация метилметакрилата уже при 25°, которая протекает с начальной скоростью  $8,3 \cdot 10^{-6}$  моль/л сек, что соответствует начальной скорости иницирования  $3 \cdot 10^{-10}$  моль/л сек\*\*. Начальная скорость взаимодействия перекиси бензоила с дифениламином при указанных выше концентрациях равна  $3,5 \cdot 10^{-7}$  моль/л сек. Таким образом, эффективность иницирования равна  $\sim 0,001$ . Контрольные опыты показали, что при температуре 25° ни перекись бензоила, ни дифениламин, взятые в отдельности в указанных концентрациях, не вызывают полимеризации метилметакрилата.

В табл. 1 сопоставлены скорости реакций перекиси бензоила с дифениламином и N-дейтеродифениламином, содержащим 92,3% дейтерия при атоме азота.

Как видно из табл. 1, константа скорости в пределах точности измерений не меняется при замене протия на дейтерий, т. е. реакция протекает без изотопного эффекта, или, если учесть точность опытных данных, изотопный эффект не превышает 1,1.

А н и л и з. При взаимодействии перекиси бензоила (0,03 М) с анилином (0,63 М) в растворе бензола при 20° не происходит образования двуокиси углерода, выход бензойной кислоты близок к 100% от теоретического.

\* Реакция ароматических аминов с ДФПГ была описана А. С. Кузьминским и Л. Г. Аягерт [9].

\*\* Для величины  $(k_p / k_0^{1/2})_{25}$  принято значение  $5 \cdot 10^{-2}$  [10].



Таблица 1

Изотопный эффект при реакции перекиси бензоила с дифенил-амином при 23°

Концентрация перекиси, моль/л·10 <sup>3</sup>	Концентрация дифениламина, моль/л·10 <sup>3</sup>	Содержание дейтерия в аминогруппе дифениламина, %	Константа скорости второго порядка л/моль сек·10 <sup>3</sup>
4,82	4,82	—	13,6
4,82	4,73	—	12,6
4,80	4,87	92,3	13,6
4,82	4,85	92,3	13,2

Кинетические опыты были поставлены в отсутствие воздуха, хотя специально поставленные опыты и показали, что присутствие воздуха при 20° не влияет на начальную скорость реакции.

На рис. 3 представлена зависимость начальной скорости реакции от произведения концентраций перекиси бензоила и анилина. Прямолинейная зависимость указывает на второй порядок реакции.

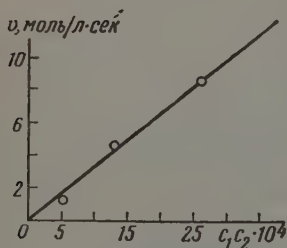


Рис. 3

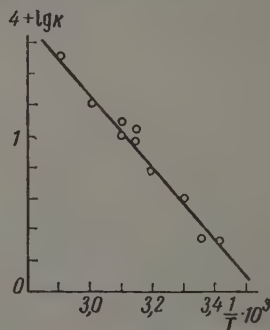


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции перекиси бензоила с анилином от произведения начальных концентраций компонентов

Рис. 4. Прямая Аррениуса для реакции перекиси бензоила с анилином

Температурная зависимость константы скорости второго порядка, определенная по начальным скоростям, представлена на рис. 4. Обработка данных методом наименьших квадратов приводит к следующему выражению для константы:

$$k = 1,86 \cdot 10^4 \exp(-10700/RT) \text{ л/моль сек.} \quad (4)$$

Чтобы выяснить, является ли реакция перекиси бензоила с анилином цепной, реакция была проведена в растворе изопрена (ингибитор цепного распада перекиси [71]) при 20°. Скорость реакции и выход бензойной кислоты оказались такими же, как и в растворе бензола.

Мы исследовали также скорость реакции перекиси бензоила с N-дейтероанилином. Как указывалось выше, в этих опытах применялся анилин, насыщенный тяжелой водой, поэтому необходимо было исследовать влияние воды на скорость изучаемой реакции. С этой целью в реакционную смесь, содержащую легкий анилин, вносилось несколько капель воды до насыщения бензола водой. В табл. 2 приведены результаты опытов, проведенных при 30°, содержание дейтерия в анилине превышало 95% (в расчете на водород аминогруппы).

Таблица 2

Условия опыта	Концентрация перекиси бензои- ла, моль/л·10 <sup>3</sup>	Концентрация анилина, моль/л·10 <sup>3</sup>	Константа второго по- рядка, л/моль сек·10 <sup>4</sup>
Сухой анилин	12,0	109	4,2
Мокрый »	10,6	100	4,4
Мокрый дейтероанилин	10,85	106	4,2
»	11,7	106	4,2

Из данных табл. 2 следует, что скорость реакции не зависит от при-  
стствия воды и что замена протия на дейтерий в аминогруппе анилина  
влияет на скорость реакции.

А н и л и н г и д р о х л о р и д. Полуколичественные опыты по вза-  
модействию перекиси бензоила с анилингидрохлоридом при 50° в смеси  
сусной кислоты с ацетоном показали, что скорость реакции значитель-  
меньше, чем с анилином (в растворе бензола).

А в и л и н ы, замещенные в кольце. В табл. 3 собраны  
результаты кинетических опытов по взаимодействию перекиси бензоила  
анилинами, замещенными в кольце.

Таблица 3

## Реакция перекиси бензоила с анилинами

Амин	°C	Концентрация, моль/л·10 <sup>3</sup>		Константа скорости, л/моль сек·10 <sup>4</sup>	Константа скорости для реакции с анилином, л/моль сек·10 <sup>4</sup>
		амин	перекиси бензоила		
ниленидамин	0	37,5	7,55	250	0,5
аминобензойная кислота	50	300	89	3	12,6
итроанилин	75	1200	1,8	0,2	31,6

Так как скорости реакций различных аминов с перекисью бензоила  
льню отличаются по величине, то опыты были поставлены при разных  
мпературах. В последнем столбце приведены для сравнения константы  
орости реакции перекиси бензоила с анилином, вычисленные по уравне-  
ю (4) для соответствующей температуры.

## Обсуждение полученных результатов

Полученные нами данные с несомненностью указывают на то, что при  
аимодействии перекиси бензоила с дифениламиноом происходит образо-  
ние свободных радикалов, способных отрывать атом водорода от ДФПГ·Н  
вызывать полимеризацию метилметакрилата.

Так как реакция взаимодействия перекиси бензоила с аминами про-  
кает значительно скорее, чем термический мономолекулярный распад  
рекиси, то возникает вопрос: являются ли цепными быстрые реакции  
жду перекисью бензоила и аминами? Возможно, что радикалы, воз-  
кающие при бимолекулярном взаимодействии перекиси бензоила  
амином, иницируют цепную реакцию по схеме [7]:



В настоящей работе показано, что добавление ДФПГ·Н не влияет на  
орость реакции перекиси бензоила с дифениламиноом, хотя ДФПГ·Н

при этом превращается в ДФПГ. Если бы эта реакция была бы цепной, то ее скорость уменьшилась бы вследствие образования неактивного радикала ДФПГ, неспособного вести цепную реакцию. Отсутствие ингибирующего эффекта при добавлении изопрена к системе перекись бензоила—анилин также указывает на нецепной характер этих реакций. Отсутствие изотопного эффекта при замене в молекулах анилина и дифениламина протия на дейтерий также противоречит предположению о цепном течении реакции. Таким образом, реакции анилина и дифениламина с перекисью бензоила, хотя и приводят к образованию радикалов, однако не являются цепными.

Таблица 4  
Константы уравнения Аррениуса для реакций перекиси бензоила с аминами

Амин	Предэкспонент, л/моль сек	Энергия активации, ккал/моль	Константа скорости при 25°, л/моль сек·10 <sup>4</sup>	Ссылки
Анилин	$1,86 \cdot 10^4$	10,9	2,8	Настоящая работа
Диэтиламин	$6 \cdot 10^4$	10,4	14,4	[11]
Дибутиламин	—	14,6	—	[12]
Дифениламин	$1,17 \cdot 10^{10}$	16,4	138	Настоящая работа
Диметиланилин*	$5,4 \cdot 10^{11}$	12,8	$230 \cdot 10^4$	[13]

\* Приведенные в этой строке величины вычислены из скорости иницирования полимеризации метилметакрилата системой диметиланилин — перекись бензоила.

В табл. 4 приведены значения констант уравнения Аррениуса для исследованных реакций перекиси бензоила с аминами. Характерной особенностью этих реакций являются большие различия в величине предэкспонента. В то время как для дифениламина и диметиланилина предэкспонент имеет нормальное значение, для анилина и диэтиламина предэкспонент на семь порядков меньше нормальной величины. Энергии активации первой группы реакций заметно больше энергий активации второй группы. Интересно, что константы скорости второго порядка при 25° для первой группы соединений значительно больше, чем для второй, несмотря на большие значения энергии активации. В ряду однотипных реакций, протекающих по одинаковому механизму, обычно константа скорости и энергия активации изменяются антибатно. В данном случае эта закономерность резко нарушается. Скорость реакции диметиланилина на 4—6 порядков больше, чем остальных исследованных аминов.

Другой особенностью этих реакций является сильное влияние на скорость реакции полярных заместителей, введенных в кольцо анилина. Электроноакцепторный заместитель NO<sub>2</sub> сильно уменьшает скорость реакции, а электродонорный заместитель NH<sub>2</sub> вызывает сильный противоположный эффект. При переходе от анилина к анилингидрохлориду скорость реакции сильно уменьшается, что следует связать с отсутствием электродонорных свойств у этого соединения. Различия в скорости столь значительны, что делают невозможным проведение реакции с другими замещенными анилинами при одинаковой температуре. Реакция с фенолендиамином при 0° протекает со скоростью, в 10<sup>3</sup> раз большей, чем с нитроанилином при 75°. Аналогичные эффекты были обнаружены Хенером и Шерфом [14] для реакций замещенных в ядре диметиланилинов с перекисью бензоила.

Неясно, какая стадия определяет скорость реакции аминов с перекисью бензоила. Отсутствие изотопного эффекта указывает на то, что перенос атома водорода или протона от амина к перекиси бензоила не является стадией, определяющей скорость этих реакций. Возможно, что скорость рассматриваемых реакций лимитируется переходом электрона от амина к перекиси бензоила.

Теория реакций электронного перехода к полярной среде (вода) в последние годы была рассмотрена в ряде работ [15—17]. Все авторы считают, что скорость реакции в полярной среде в значительной степени определяется свободной энергией «реорганизации» реакционной системы, включая молекулы растворителя. Эта реорганизация предшествует электронному переходу и включает переориентацию диполей молекул растворителя вследствие изменения зарядности реагирующих частиц в реакционном состоянии. Согласно работе [17] скорость реакции целиком определяется свободной энергией реорганизации, тогда как туннельный переход совершается с вероятностью порядка единицы. В другой работе [16] допускается малая вероятность туннельного перехода электрона, определяющая в некоторых случаях малую величину предэкспонента константы скорости. Поскольку интересующие нас реакции протекают в неполярной среде, можно предположить, что малая величина предэкспонента для некоторых из этих реакций связана с малой вероятностью туннельного перехода. Вероятность  $\kappa$  туннельного перехода для барьера треугольной формы определяется выражением \*

$$\kappa = \exp \left[ -\frac{8\pi}{3h} R (2m)^{1/2} (V - W)^{1/2} \right], \quad (7)$$

где  $V$  — высота барьера,  $W$  — кинетическая энергия электрона,  $m$  — масса электрона,  $R$  — расстояние, на котором происходит туннельный переход,  $h$  — постоянная Планка. Чтобы получить выражение для скорости реакции электронного перехода, следует  $\kappa$  умножить на число «ударов» электрона о барьер, эта величина имеет порядок  $10^{15}$  сек.<sup>-1</sup>, а также на больцмановский множитель. Обозначим потенциальную энергию электрона через  $V_0$ , тогда  $V = V_0 - e^2/DR$ , где  $e$  — заряд электрона,  $D$  — диэлектрическая постоянная среды. Так как  $V_0 - W = I$ , где  $I$  — ионизационный потенциал амина, то  $V - W = I - e^2/DR$ . Далее примем во внимание, что длительность столкновения двух молекул имеет величину порядка  $10^{-13}$  сек., и, следовательно, за это время возможно  $10^2$  «ударов» электрона о барьер. Таким образом, для предэкспонента  $B$  константы скорости реакции электронного перехода получим выражение

$$B = 10^2 Z \exp \left[ -\frac{8\pi}{3h} (2m)^{1/2} R \left( I - \frac{e^2}{DR} \right)^{1/2} \right], \quad (8)$$

где  $Z$  — число столкновений реагирующих молекул. «Стерический фактор», очевидно, равен  $10^2 \kappa$ .

Рассчитаем расстояние  $R$ , на котором должен происходить электронный переход, чтобы вычисленное значение стерического фактора совпадало с опытной величиной, найденной для анилина и диметиланилина. Ионизационные потенциалы анилина и диметиланилина равны 7,69 и 7,14 эВ [18],  $D = 3$ . Расчет по формуле (8) приводит к следующим результатам: для анилина стерический фактор  $10^{-7}$  получается при  $R = 11$  Å, для диметиланилина  $R$  должно быть не больше 3,5—4 Å. Хотя вычисленные  $R$  имеют разумные значения, остается неясным, какие факторы определяют величину  $R$ , поэтому гипотеза электронного перехода нуждается в дальнейшем обосновании.

Радикалы, образующиеся при взаимодействии перекиси бензоила с аминами, могут вступать в реакции с различными акцепторами радикалов. Так, ДФПГ · Н в концентрации 0,0001 М «захватывает»  $\sim 1/10$  часть радикалов, образующихся при взаимодействии перекиси бензоила с дифенилмином, тогда как метилметакрилат захватывает лишь  $1/1000$  часть радикалов. В то же время метилметакрилат реагирует с 0,2 радикала, образующегося при взаимодействии перекиси бензоила с диметиланилином [19]. Эти различия, по-видимому, следует связать с различным поведением ионной пары: бензоатный ион — аминиевый ион-радикал, воз-

\* См., например, [16].



никшей в результате первичного процесса электронного перехода (стр. 4). В случае первичных и вторичных аминов происходит переход протона атома азота аминиевого по-радикала к бензоатному иону. Этот процесс по-видимому, происходит очень быстро и образовавшийся азотный радикал успевает соединиться с бензоатным радикалом раньше, чем последний вступит в реакцию с мономером. В случае диметиланилина происходит, по-видимому, более медленный переход протона от атома водорода, и бензоатный радикал успевает вступить в реакцию с молекулой мономера.

### Выводы

При взаимодействии перекиси бензоила с дифениламином происходит образование свободных радикалов, способных реагировать с дифенилпикрилгидразином и вызывать полимеризацию метилметакрилата. Механизм определения кинетического изотопного эффекта установлен, и переход аминного водорода от анилина или дифениламина к перекиси бензоила не является стадией, определяющей скорость реакции. Двумолекулярных констант взаимодействия перекиси бензоила с анилином и дифениламином получены выражения:

$$k = 1,86 \cdot 10^4 \exp(-10700/RT) \text{ и } k = 1,17 \cdot 10^{10} \exp(-16400/RT).$$

Эффективность инициирования полимеризации метилметакрилата системой дифениламин — перекись бензоила при 25° равна ~0,001. Реакция аминов с перекисью бензоила рассмотрена в свете теории реакций электронного перехода.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступила  
12.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. П. Гамбарян, Бер. 42, 4004, 1909; 58, 1775, 1925; 60, 390, 1927.
2. С. П. Гамбарян, Л. Казарян, Ж. общей химии, 3, 22, 1933.
3. L. Horner, E. Schwenk, Liebigs Ann., 566, 69, 1950; L. Horner, J. Polymer Sci., 18, 438, 1955.
4. О. А. Чалтыкян, Сб. «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности». Москва, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 354.
5. L. Horner, C. Betzel, Liebigs Ann. 579, 175, 1953.
6. L. Horner, E. Schwenk, Angew. Chemie, 61, 411, 1949.
7. Х. С. Багдасарьян, Р. И. Милютинская, Ж. физ. химии, 29, 420, 1953.
8. S. Goldschmidt, K. Renn, Ber., 55, 628, 1922.
9. А. С. Кузьминский, Л. Г. Ангерт, Докл. АН СССР, 82, 747, 1953.
10. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, Москва, 1959.
11. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, А. С. Саркисян, Докл. АН Арм. ССР, 15, 23, 1952.
12. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян, Д. М. Гайбалян, Докл. АН Арм. ССР, 22, 13, 1956.
13. K. O'Driscoll, A. Tobolsky, J. Colloid Sci., 11, 244, 1956.
14. L. Horner, K. Scherf, Liebigs Ann., 573, 35, 1951.
15. J. Weiss, Proc. Roy. Soc. 222, 128, 1954.
16. R. Marcus, B. Zwolinski and H. Eyring, J. Phys. Chem., 59, 432, 1954.
17. R. Marcus, J. Chem. Phys., 24, 966, 1956.
18. Ф. И. Вилесов, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, 115, 744, 1957.
19. M. Jmoto, T. Otsu, T. Ota, Macromol. Chemie, 16, 10, 1955.

### STUDIES ON THE MECHANISM OF RADICAL REACTIONS

#### VI. THE REACTION OF BENZOYL PEROXIDE AND SOME AMINES

R. I. Milyutinskaya and Kh. S. Bagdasaryan (Moscow)

### Summary

In the interaction of benzoyl peroxide and aniline or diphenylamine free radicals are formed; the reactions are not of a chain character. By means of determining the kinetic isotopic effect it was found that the transfer of amine nitrogen is not the rate controlling step of the reaction. The following expressions have been obtained for the bimolecular constants of reactions with aniline and diphenylamine respectively:

$$k = 1.86 \cdot 10^4 \exp(-10700/RT) \text{ and } k = 1.17 \cdot 10^{10} \exp(-16400/RT) \text{ l/mole. sec}$$



ВЫПРЯМЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА ГРАНИЦЕ  
ИОНИТНЫХ МЕМБРАН

В. Н. Маслов и А. В. Оводова

Аналогия между полупроводниками с примесной электропроводностью и растворами электролитов проводилась неоднократно [1, 2]. Электроны, положительные дырки сопоставляются при этом с ионами  $H^+$  и  $OH^-$ , полупроводниковый  $p-n$ -переход сравнивается с кислотно-щелочным концентрационным элементом.

С этой точки зрения, контакт ионитных мембран противоположных рядов имел бы еще более полное сходство с контактом двух полупроводников различного типа проводимости, поскольку неподвижные ионизированные функциональные группы смолы образуют электрическое поле соответствующего знака, а подвижные ионы электролитов служат посетителями тока. Изучение выпрямляющих свойств катионит-анионитных систем подтверждает это положение.

## Экспериментальная часть

В опытах использовались мембраны на каучуковой основе, любезно изготовленные в МХТИ им. Менделеева.

Образцы мембран в виде пластинок площадью  $1\text{ см}^2$  и толщиной  $0,5-10\text{ мм}$  помещались на 2 часа в 10%-ные растворы электролитов  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ ,  $CuSO_4$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_2SO_4$  и после насыщения отмывались на фильтре дистиллированной водой до исчезновения реакции на противоион.

Подготовленные разнозарядные пластинки плотно складывались в нажимном состоянии по две и зажимались между электродами из тантала или никелевой жести при помощи парафинированной бумажной обмотки. Полученный двухслойный ионитный элемент покрывался тонким слоем вакуумной смазки и парафинировался.

После этого тестером ТТ-1 измерялось его запорное и пропускное электросопротивление, а также осциллографически снимались вольт-амперная кривая и изменения формы синусоиды тока вследствие выпрямляющего эффекта.

Схемы применявшихся установок приведены на рис. 1. В таблице представлены типичные значения электросопротивления свежеизготовленных ионитных элементов по постоянному току в зависимости от конструкции элемента, сорта использованных мембран и природы подвижных ионов — переносчиков электрического тока.

Асимметрию электропроводности можно объяснить тем, что при направлении внешнего поля от анионита к катиониту подвижные ионы-посетители тока должны оттягиваться в глубь соответствующих мембран, а слой воды между ними, объединенный ионами, обусловит высокое сопротивление ионитного элемента. При противоположном направлении тока внешнее поле должно компенсировать действие ионизированных функциональных групп в каждой из мембран, и переход ионов через границу между ними был бы облегчен, что привело бы к уменьшению электросопротивления. На самом деле, как видно из таблицы, довольно часто наблюдается инверсия проводимости.

Примерно 20—25% из 40 исследованных нами ионитных элементов имели запорное направление, соответствующее положительному полюсу

## Электросопротивление ионитных элементов

№ образца	Конструкционная схема ионитных элементов	Электросопротивление по постоянному току		Коэфф. выпрямления	Характеристика мембран и деполяризаторов
		(+) на анионит, $k\Omega$	(+) на катионит, $k\Omega$		
1	Ta   ЭДЭ-10(OH <sup>-</sup> )   СВС(H <sup>+</sup> )   Ta	200	80	2,5	65% ЭДЭ-10 в СКС-30, 70% СВС в хлоропреновом каучуке
2	Ta   ЭДЭ-10(OH <sup>-</sup> )   СВС(H <sup>+</sup> )   Ta	40	20	2,0	40% ЭДЭ-10 в СКС-30, 70% СВС в хлоропреновом каучуке
3	Ta   MnO <sub>2</sub>   ЭДЭ-10(OH <sup>-</sup> )   СВС(H <sup>+</sup> )   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   Ta	20—30	200—500	16,7	65% ЭДЭ-10 в СКС-30, 70% СВС в хлоропреновом каучуке. MnO <sub>2</sub> — отмытый дист. H <sub>2</sub> O деполяризатор. Батарейки КБ-СЛ-05, нанесенный на фильтровальную бумагу. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH — смоченный спиртом фильтровальную бумагу
4	Ta   MnO <sub>2</sub>   ЭДЭ-10(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )   СДВ-3×(Na <sup>+</sup> )   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   Ta	30	200—1000	33,4	65% ЭДЭ-10 в СКС-30, 50% СДВ-3 в СКС-30. Деполяризаторы — аналогичны обр. 3
5	Ta   MnO <sub>2</sub>   ЭДЭ-10(S <sup>2-</sup> )   СДВ-3(Cu <sup>2+</sup> )   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   Ta	45	500—2000	44,5	Мембраны и деполяризаторы аналогично обр. 4
6	Ni   MnO <sub>2</sub>   ЭДЭ-10(S <sup>2-</sup> )   СВС(Cu <sup>2+</sup> )   C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH   Ni	17—40	40—20	2,0	Мембраны и деполяризаторы аналогично обр. 3
7	Ni   MnO <sub>2</sub> + ЭФ   ЭДЭ-10(S <sup>2-</sup> )   СВС(Cu <sup>2+</sup> )   MnO <sub>2</sub> + ЭФ   Ni	6—30	0,5—4	7,5	Мембраны — аналогичны обр. 3. Деполяризатор — 50% смесь электрообменного смола ЭФ (в восстанов. форме) с MnO <sub>2</sub> без бумажной подложки

на катионите. Следует отметить, что многие из этих образцов, например 4 и 5, отличались и самыми высокими значениями коэффициента выпрямления, достигающими 30—50.

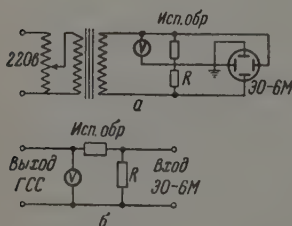


Рис. 1

Рис. 1. Принципиальная электрическая схема установок, применявшихся для снятия вольтамперных характеристик ионитных элементов (а) и для регистрации изменения формы синусоиды тока (б).

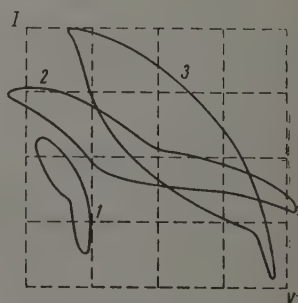


Рис. 2

Рис. 2. Вольтамперные кривые ионитных элементов (1 — образец № 2 при 30 В, 2 — образец № 5 при 70 В, 3 — образец № 4 при 70 В)

В некоторых случаях инверсия обнаруживалась в процессе старения образцов через несколько часов после их изготовления, но было замечено также, что большое влияние оказывает применение тех или иных

поляризаторов. Старение приводит, как правило, к симметричному увеличению электросопротивления и соответствующему изменению вольт-амперной характеристики. Последние стадии старения несомненно связаны с медленным высыханием элементов. Ни явление инверсии, ни эффект выпрямления не удастся непосредственно сопоставить с законом и величиной э. д. с., появляющейся на электродах ионитных элементов.

Наблюдавшиеся значения э. д. с. не превосходили 0,1—0,2 В и были легко воспроизводимы даже для параллельно изготовленных образцов. Так э. д. с. иногда со временем изменялся на обратный без видимой взаимосвязи с другими измерявшимися электрическими параметрами.

Вольтамперные кривые некоторых ионитных элементов приведены на рис. 2. Они имеют промежуточную форму по сравнению с вольтамперными кривыми электролитических сопротивлений и полупроводниковых  $p-n$ -переходов.

Петля гистерезиса объясняется поляризацией электродов, и площадь ее значительно уменьшается при использовании поляризаторов. Играть роль и природа электродов: никелевые электроды в тех же условиях дают гораздо меньшую петлю, чем танталовые.

Повышение напряжения, приложенного к ионитному элементу, до 0—60 В вызывает значительное изменение формы вольтамперной кривой — расширение петли гистерезиса.

Выпрямляющее действие ионитных элементов можно хорошо проиллюстрировать изменением формы синусоиды переменного тока. Типичные осциллограммы для тока 50 гц приведены на рис. 3. Наибольший же эффект получается при частоте колебаний 20—30 гц, а при частотах выше 75—100 гц выпрямление вообще не наблюдается. Это можно объяснить слишком низкой подвижностью ионов. Заметим, однако, что образцы 1 и 2 с подвижными ионами  $H^+$  и  $OH^-$  изменяли синусоиду тока при частотах выше 25—30 гц, тогда как образцы 4 и 5 вполне выдерживали частоту до 50—60 гц.

### Выводы

1. Обнаружено, что двуслойные ионитные элементы обладают асимметричной электропроводностью.
2. Ионитные элементы могут служить в некоторых случаях для моделирования процессов на полупроводниковых  $p-n$ -переходах.
3. Данные по электрическим свойствам ионитных элементов могут быть использованы для получения сравнительных характеристик как самих ионообменных мембран и смол, так и адсорбированных на них ионов.

Поступила  
12.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

- C. S. Fuller, Rec. Chem. Progr., 17, 75, 1956.  
H. Reiss, J. Chem. Phys., 21, 1209, 1953.

### RECTIFICATION OF ELECTRIC CURRENT AT ION EXCHANGE MEMBRANES BOUNDARIES

V. N. Maslov and A. V. Orodova (Moscow)

### Summary

Asymmetric electroconductivity has been discovered in double layer ion exchange elements made of membranes of opposite charge. The rectification coefficient attains a value of 30—40. The rectification of electric current at the boundary of ion exchange membranes may be explained by analogy with the action of  $p-n$  semi-conductor transitions.

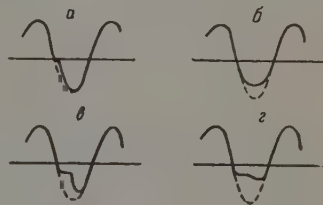


Рис. 3. Изменение формы синусоиды тока при частоте 50 гц в результате выпрямляющего действия ионитных элементов (а — образец № 3, б — образец № 2, в — образец № 4, г — образец № 5)

## РАСЧЕТ ПРОЧНОСТИ ИЛИ РАСТВОРИМОСТИ КОМПЛЕКСОВ В ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

К. Е. Клейнер

В описанных в литературе способах вычисления значений константы диссоциации на основе оптических данных (работы А. К. Бабко [1], Н. П. Кислякова [2] и других) рассматриваются главным образом такие системы, в которых окрашен либо один компонент равновесия, либо при двух или большем числе окрашенных компонентов равновесия может быть выбран такой участок спектра, где поглощает свет только один компонент. Когда области поглощения света нескольких компонентов более или менее совпадают, то интерпретация данных фотометрического исследования системы представляется значительные трудности. Поэтому, если окрашенное соединение типа  $Me_m A_n$  образуется в растворе из окрашенных компонентов по схеме  $mMe + nA \rightleftharpoons Me_m A_n$  и если все компоненты равновесия поглощают свет в одной области спектра, то определение значения константы диссоциации  $Me_m A_n$  по фотометрическим данным весьма затруднительно. Также трудно определить растворимость этого соединения по фотометрическим данным, если оно образует раствор коллоидного характера.

Зависимость оптической плотности  $D$  в серии растворов, составленных смешиванием растворов окрашенных компонентов  $Me$  и  $A$ , от переменных общей концентрации одного из них при постоянной другого может быть изображена в виде кривой  $I$  на рис. 1. Такой вид кривая  $I$  имеет тогда, когда в данной области спектра комплекс  $Me_m A_n$  поглощает свет больше, чем  $Me$  или  $A$ .

В дальнейшем предполагается, что отсутствие горизонтального участка на кривой  $I$  обусловлено только избытком окрашенного компонента, а в изменении состава соединения  $Me_m A_n$  или неполным связыванием другого компонента в комплексе.

Очевидно, что определение равновесных концентраций  $Me$ ,  $A$  и  $Me_m A_n$ , знание которых необходимо для расчета значения константы диссоциации  $Me_m A_n$ , затруднено, так как наблюдаемые при эксперименте значения оптической плотности  $D$  являются суммарными величинами: они складываются из отдельных значений оптической плотности  $Me_m A_n$ ,  $Me$  и  $A$ .

В этой статье излагается метод расчета равновесных концентраций при описанных условиях.

Оптическая плотность раствора, обусловленная  $Me_m A_n$ , при избытке одного из компонентов. По данным измерений оптической плотности в системе  $Me - A - Me_m A_n - H_2O$  можно рассчитать по предлагаемому методу равновесные концентрации  $Me_m A_n$ . Равновесные концентрации  $Me$  и  $A$  могут быть затем рассчитаны как разность между общими концентрациями  $Me$  и  $A$  и равновесными концентрациями  $Me_m A_n$ , пересчитанными на эквивалентные концентрации  $Me$  и  $A$ .

Для этих расчетов прежде всего необходимо знать величину оптической плотности раствора, обусловленную только  $Me_m A_n$  при полном связывании в комплекс одного из компонентов в серии смесей растворов  $Me$  и  $A$ . При этом общая концентрация одного компонента должна быть постоянной, а другого — переменной.



Ход кривой 1 на рис. 1 ответа на этот вопрос не дает. Ответ можно получить, если известен молярный коэффициент погашения и максимально-возможная концентрация  $Me_m A_n$  (концентрация  $Me_m A_n$  при полном связывании одного из компонентов). Однако молярный коэффициент погашения  $Me_m A_n$  не может быть определен прямыми измерениями, так как окрашены оба составляющие его компонента. Поэтому для определения величины оптической плотности раствора, обусловленной только  $Me_m A_n$  в максимально-возможной концентрации, следует избрать другой путь.

Максимальная концентрация  $Me_m A_n$  серии растворов с постоянной общей концентрацией одного компонента и переменной другого равна  $1/m$  общей концентрации  $Me$  при достаточном избытке  $A$ , когда постоянна общая концентрация  $Me$ , или  $1/n$  общей концентрации  $A$  при избытке  $Me$ , когда постоянна общая концентрация  $A$ .

Концентрация компонента, остающегося в избытке после образования  $Me_m A_n$  в максимальной концентрации, т. е. при полном связывании в комплекс другого компонента, равна разнице между общей концентрацией компонента, имеющегося в избытке, и его концентрацией, связанной в  $Me_m A_n$ . Следовательно,

$$[A]_{изб} = [A]_{общ} - n [Me_m A_n]_{макс} = [A]_{общ} - \frac{n}{m} [Me]_{общ}$$

ли

$$[Me]_{изб} = [Me]_{общ} - m [Me_m A_n]_{макс} = [Me]_{общ} - \frac{m}{n} [A]_{общ}.$$

Используя величины молярного коэффициента погашения ( $a_m$ ) для  $A$  или  $Me$ , можно рассчитать значения оптической плотности раствора, соответствующие вычисленному избытку  $A$  или  $Me$  при данных общих концентрациях. Такой же результат получается, если значения оптической плотности для данных рассчитанных избытков  $A$  или  $Me$  найти с кривой светопоглощения чистыми растворами  $A$  или  $Me$  (кривая 2 на рис. 1).

Разница между наблюдаемыми значениями оптической плотности серии смесей растворов  $Me$  и  $A$  при данных общих концентрациях компонента, имеющегося в избытке, и рассчитанными или определенными как выше значениями оптической плотности для избытка этого компонента есть значение оптической плотности  $D_{макс}$  растворов, обусловленное  $Me_m A_n$  в максимально-возможной концентрации.

Результаты такого расчета, например, для общих концентраций  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ , изображаются в виде прямой 3, параллельной абсциссе на рис. 1. Отклонение от прямой (пунктир на рис. 1) свидетельствует о том, что при меньших концентрациях  $A$  избыток его недостаточен для полного связывания  $Me$  в  $Me_m A_n$ .

Используя  $D_{макс}$ , можно рассчитать равновесные концентрации  $Me_m A_n$  серии растворов.

Расчет равновесных концентраций  $Me_m A_n$ . В смесях растворов  $Me$  и  $A$ , где оптическая плотность меньше  $D_{макс}$ , имеет место более или менее значительная диссоциация  $Me_m A_n$ , так как в них отсутствует достаточный избыток одного из компонентов. В этих смесях имеется подвижное равновесие:

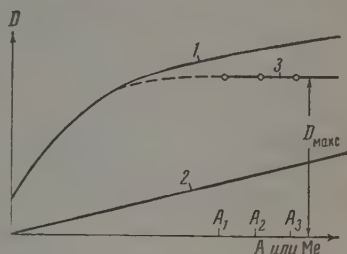
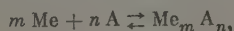


Рис. 1



все компоненты которого окрашены. Поэтому наблюдаемая оптическая плотность является величиной суммарной.

Для дальнейших расчетов принимаем следующие обозначения.

Название компонента, заключенное в квадратные скобки с индексом о, р или м, обозначает общую, равновесную или максимальную концентрацию данного компонента;  $D$  без индекса — наблюдаемое значение оптической плотности смеси растворов,  $D_A$ ,  $D_{Me}$  и  $D_{Me_m A_n}$  — значения оптической плотности равновесных концентраций  $A$ ,  $Me$  и  $Me_m A_n$  в смеси растворов с наблюдаемой оптической плотностью  $D$ ;  $D_{\max}$  — оптическая плотность при максимальной концентрации  $Me_m A_n$ , когда исключено влияние на оптическую плотность других окрашенных компонентов;  $a_M^{Me}$  и  $a_M^A$  — молярные коэффициенты погашения растворов  $Me$  и  $A$ ;  $l$  — толщина слоя кюветы в сантиметрах.

Очевидно, что отношения между концентрациями  $Me_m A_n$  и значениями их оптической плотности в растворах могут быть описаны соотношением

$$\frac{[Me_m A_n]_p}{[Me_m A_n]_m} = \frac{D_{Me_m A_n}}{D_{\max}}$$

Отсюда следует, что

$$[Me_m A_n]_p = [Me_m A_n]_m \frac{D_{Me_m A_n}}{D_{\max}} \quad (1)$$

или

$$[Me_m A_n]_p = \frac{1}{m} [Me]_0 \frac{D_{Me_m A_n}}{D_{\max}}, \quad (2)$$

когда постоянной является  $[Me]_0$ ,

и

$$[Me_m A_n]_p = \frac{1}{n} [A]_0 \frac{D_{Me_m A_n}}{D_{\max}}, \quad (3)$$

когда постоянна  $[A]_0$ .

В этих равенствах известны  $[Me]_0$  и  $[A]_0$  и, следовательно,  $[Me_m A_n]$ . Известно также  $D_{\max}$ , которое определяется так, как описано в предыдущем разделе. Таким образом, для расчета  $[Me_m A_n]_p$  необходимо определить  $D_{Me_m A_n}$  или найти второе уравнение, в состав которого входят эти неизвестные.

Из равенства

$$D_{Me_m A_n} = D - D_{Me} - D_A, \quad (4)$$

следует, что для этого надо определить значения  $D_{Me}$  и  $D_A$  при данной наблюдаемой в опыте  $D$ .

Из уравнения, выражающего закон Ламберта—Бера, следует, что

$$D_{Me} = [Me]_p a_M^{Me} l,$$

$$D_A = [A]_p a_M^A l,$$

так как

$$[Me]_p = [Me]_0 - m [Me_m A_n]_p,$$

$$[A]_p = [A]_0 - n [Me_m A_n]_p,$$

то

$$D_{Me} = ([Me]_0 - m [Me_m A_n]_p) a_M^{Me} l,$$

$$D_A = ([A]_0 - n [Me_m A_n]_p) a_M^A l.$$

Подставив эти значения в (4), получаем

$$D_{Me_m A_n} = D + [Me_m A_n]_p (ma_M^{Me} + na_M^A) l - ([Me]_0 a_M^{Mc} + [A]_0 a_M^A) l. \quad (5)$$

Сочетая уравнение (5) с любым из уравнений (1), (2) или (3), получаем следующие выражения для одной и той же величины  $[Me_m A_n]_p$ .

Из уравнения (1)

$$[Me_m A_n]_p = \frac{[Me_m A_n]_M \{D - ([Me]_0 a_M^{Me} + [A]_0 a_M^A) l\}}{D_{\text{макс}} - [Me_m A_n]_M (ma_M^{Me} + na_M^A) l}. \quad (6)$$

Из уравнения (2)

$$[Me_m A_n]_p = \frac{[Me]_0 \{D - ([Me]_0 a_M^{Me} + [A]_0 a_M^A) l\}}{m D_{\text{макс}} - [Me]_0 (ma_M^{Me} + na_M^A) l}. \quad (7)$$

Из уравнения (3)

$$[Me_m A_n]_p = \frac{[A]_0 \{D - ([Me]_0 a_M^{Me} + [A]_0 a_M^A) l\}}{n D_{\text{макс}} - [A]_0 (ma_M^{Me} + na_M^A) l}. \quad (8)$$

Эти выражения равноценны. Различие между ними заключается в том, что выражение (6) универсально, и его можно применять, независимо от того, общая концентрация какого компонента (Me или A) в серии растворов постоянна или переменна.

Выражение (7) следует применять, когда постоянна общая концентрация Me, а выражение (8) — при постоянной общей концентрации A.

Эти равенства дают возможность, при соблюдении вышеизложенных условий, рассчитывать равновесные концентрации окрашенного соединения  $Me_m A_n$  не только тогда, когда окрашенными являются обе образующие его компонента Me и A, но и тогда, когда окрашен только один из них.

В этих случаях из выражений (6), (7) или (8) следует исключить произведения, в которые входит  $a_M = 0$ . Например, при бесцветном Me выражение (6) упрощается и принимает вид

$$[Me_m A_n]_p = \frac{[Me_m A_n]_M (D - [A]_0 a_M^A l)}{D_{\text{макс}} - n [Me_m A_n]_M a_M^A l}. \quad (9)$$

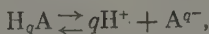
Значение константы диссоциации  $Me_m A_n$

$$K_{Me_m A_n} = \frac{[Me]_p^m [A]_p^n}{[Me_m A_n]_p}$$

рассчитывается далее обычным путем.

Если компоненты Me или A применяют в виде малодиссоциирующих растворе соединений, то при вычислении равновесных концентраций необходимо принимать во внимание константы диссоциаций этих малодиссоциирующих соединений.

Например, если компонент A взят в виде соединения  $H_q A$  диссоциирующего по схеме



$$[A^{q-}]_p = [H_q A]_0 - [H_q A]_p - n [Me_m A_n]_p.$$

Принимая во внимание

$$K_{H_q A} = \frac{[H^+]^q [A^{q-}]_p}{[H_q A]_p}$$

получаем

$$[A^{q-}]_p = \frac{([H_qA]_0 - n [Me_mAn]_p) K_{H_qA}}{K_{H_qA} + [H^+]^q}.$$

Учитывая молярный коэффициент погашения А при данном рН и обозначая  $(K_{H_qA} + [H^+]^q)$  через  $L$ , находим

$$D_A = \frac{([H_qA]_0 - n [Me_mAn]_p) K_{H_qA} a_M^A l}{L}.$$

Подстановка значений  $D_A$  и  $D_{Me}$  в (4) дает

$$D_{Me_mAn} = \frac{(DL + [Me_mAn]_p (ma_m^{Me} L + K_{H_qA} a_M^A) l - ([Me]_0 a_m^{Me} L + [H_qA]_0 K_{H_qA} a_M^A) l) L^{-1}}{L}. \quad (10)$$

Сочетая уравнение (10), например, с уравнением (1), получаем

$$[Me_mAn]_p = \frac{[Me_mAn]_M (DL - [Me]_0 a_m^{Me} L l - [H_qA]_0 a_M^A K_{H_qA} l)}{D_{max} L - [Me_mAn]_M (ma_m^{Me} L + n K_{H_qA} a_M^A) l}. \quad (11)$$

При бесцветном Ме выражение (11) упрощается и принимает вид:

$$[Me_mAn]_p = \frac{[Me_mAn]_M (DL - [H_qA]_0 a_M^A K_{H_qA} l)}{D_{max} L - n [Me_mAn]_M a_M^A K_{H_qA} l}. \quad (12)$$

Значение константы диссоциации  $Me_mAn$ , когда компонент А взят в виде соединения  $H_qA$ , диссоциирующего как выше, рассчитывается из выражения

$$K_{Me_mAn} = \frac{([Me]_0 - m [Me_mAn]_p) ([H_qA]_0 - n [Me_mAn]_p) K_{H_qA}}{[Me_mAn]_p (K_{H_qA} + [H^+]^q)}.$$

Аналогичные выражения могут быть получены для случаев, когда  $H_qA$  диссоциирует по другим схемам.

Равенства (6—9, 11, 12) пригодны и тогда, когда  $Me_mAn$  образует коллоидные растворы, если оптические свойства таких растворов описываются кривыми типа I на рис. 1. При этом, конечно, вычисляются не равновесные концентрации  $Me_mAn$ , а количества этого соединения, диспергированные в растворах. Эти количества определяются растворимостью  $Me_mAn$  при данных рН и концентрациях Ме и А. Таким образом в системе имеется гетерогенное равновесие. Это дает возможность вычислять равновесные концентрации Ме и А и, следовательно, растворимость — произведение растворимости  $Me_mAn$ . Очевидно, что при соотношении общих концентраций Ме и А, соответствующем составу  $Me_mAn$ , растворимость должна быть выражена числом, равным равновесной концентрации одного из компонентов, т. е. в виде разницы между общей концентрацией одного из компонентов и концентрацией этого компонента, связанной в  $Me_mAn$ . При других соотношениях общих концентраций Ме и А растворимость выражается в виде равновесной концентрации компонента, не находящегося в избытке. Так, если в избытке имеется компонент А, растворимость  $Me_mAn$  равна  $[Me]_p = [Me]_0 - m [Me_mAn]$ .

По предлагаемому методу была определена растворимость в водных растворах соединений вольфрама и галлия (III) со стильбазо (стильба-4,4-бис [(азо-1)-3,4-диоксibenзол]-2,2-дисульфокислота) и константа неустойчивости однофтористых комплексных ионов галлия (III).

В 0,1 N и более кислых растворах соляной кислоты вольфрамат натрия образует со стильбазо коллоидный раствор синего соединения, в состав которого вольфрам и стильбазо входят в отношении 2:1. Предполагаемая формула соединения  $(\text{WO}_2)_2\text{R}$  или  $\text{H}_4[(\text{WO}_3)_2\text{R}]$  (R — остаток стильбазо). При подкислении водных растворов стильбазо до 0,1 N и большей кислотности его растворимость сильно уменьшается, вследствие его образуется сравнительно устойчивая, очень тонкая синяя взвесь. Таким образом в смеси растворов вольфрамата натрия и стильбазо при указанной кислотности имеются два окрашенных компонента — стильбазо в виде устойчивой взвеси синего цвета и соединение стильбазо с вольфраматом в виде синего коллоида. Оба компонента поглощают свет в одной области спектра.

Зависимость оптической плотности в серии растворов от концентрации стильбазо при постоянной концентрации вольфрамата натрия ( $3,32 \cdot 10^{-5}$  моль/л) показана на рис. 2 кривая 1. Кривая 2 характеризует светопоглощение самим раствором стильбазо. Учитывая, что при достаточном избытке стильбазо весь вольфрамат связан в синее соединение, состав которого известен, была вычислена концентрация свободного стильбазо в смесях, где общая концентрация стильбазо превышает  $3,33 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Затем, исходя из данных кривых 1 и 2, была построена прямая 3, в которой элиминировано светопоглощение избытком стильбазо. Следовательно, прямая 3 показывает величину оптической плотности раствора ( $\lg \frac{I_0}{I} = D_{\text{макс}} =$

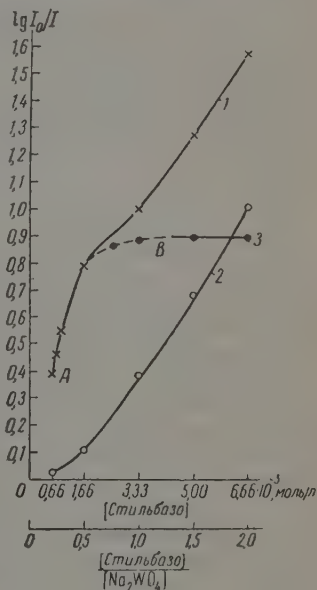


Рис. 2

$= 0,9$ ), когда весь вольфрамат связан в синее соединение ( $[(\text{WO}_2)_2\text{R}] = 1,66 \cdot 10^{-5}$  моль/л  $= [\text{Me}_m\text{A}_n]_m$ ). Отрезок АВ кривой показывает зависимость оптической плотности от общей концентрации стильбазо при установившемся равновесии, когда в растворах имеются свободное стильбазо, соединение вольфрамата со стильбазо и свободный вольфрамат.

Измерения оптической плотности выполнены на универсальном фотометре ФМ типа Пульфриха со светофильтром М 57 (эффективная длина волны 574 мμ), в кювете с толщиной слоя 1 см.

Приведенные данные позволяют вычислить по формуле (9) количество образующегося в растворах  $(\text{WO}_2)_2\text{R}$  во всем диапазоне концентраций стильбазо.

При эквимольярных общих концентрациях вольфрамата натрия и стильбазо, соответствующих составу соединения, получаем

$$[(\text{WO}_2)_2\text{R}] = \frac{1,66 \cdot 10^{-5} (0,79 - 1,66 \cdot 10^{-5} \cdot 6600 \cdot 1)}{0,9 - 1,66 \cdot 10^{-5} \cdot 6600 \cdot 1} = 1,43 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Следовательно, растворимость  $(\text{WO}_2)_2\text{R}$  в 0,1 N растворе соляной кислоты при комнатной температуре ( $18-20^\circ$ ) составляет  $(3,32 - 2 \cdot 1,43) \times 10^{-5} = 0,46 \cdot 10^{-5}$  моль/л по вольфраму или  $(1,66 - 1,43) \cdot 10^{-5} = 0,23 \times 10^{-5}$  моль/л по стильбазо. Произведение растворимости в этих условиях

\* Условный молярный коэффициент погашения стильбазо в 0,1 N HCl при концентрации стильбазо  $1,66 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

равно  $(0,23 \cdot 10^{-5})^3 = 1,2 \cdot 10^{-17}$ . Аналогичным образом были вычислены растворимость при  $20^\circ$  и произведение растворимости сине-фиолетового (при  $pH = 2,7$ ) и красного (при  $pH = 5,7$ ) соединений галлия (III) со стильбазо при различных концентрациях компонентов.

При эквимолекулярных концентрациях компонентов растворимость сине-фиолетового соединения равна  $1,29 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $PP = 1,7 \cdot 10^{-10}$  растворимость красного соединения  $0,40 \cdot 10^{-5}$  моль/л и  $PP = 2,6 \cdot 10^{-10}$ .

Далее, по измерениям оптической плотности сине-фиолетовых растворов в присутствии фтористого натрия было вычислено, с учетом  $PA$  сине-фиолетового соединения галлия со стильбазо, значение константы неустойчивости однофтористых ионов галлия,  $GaF^{2+}$ . При диссоциации по схеме  $GaF^{2+} \rightleftharpoons Ga^{3+} + F^-$  константа неустойчивости ( $K_{GaF^{2+}}$ ) при  $20^\circ$   $pH 2,7$  и ионной силе растворов  $0,0043-0,0046$  равна  $(3,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ .

Эта величина совпадает с значением  $K_{GaF^{2+}} = (2,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5}$ , вычисленным по другому методу в сложной системе  $Ga(NO_3)_3 - NaF - Fe(NO_3)_3 -$  салициловая кислота — вода.

### Выводы

1. Предложен метод вычисления по экспериментальным фотометрическим данным равновесной концентрации и константы диссоциации комплекса  $Me_mA_n$  в истинных растворах или его растворимости в коллоидных растворах, когда все компоненты равновесия  $mMe + nA \rightleftharpoons Me_mA_n$  поглощают свет в одной области спектра.

2. Формулы для вычислений выведены из рассмотрения зависимости оптической плотности растворов от общей концентрации одного из компонентов ( $Me$  или  $A$ ) равновесия. Для вычислений необходимо знать только общие концентрации  $Me$  и  $A$  и значения их молярного коэффициента поглощения.

3. Если  $Me$  или  $A$  взято в виде малодиссоциирующего соединения, то принимается во внимание константа диссоциации этого соединения.

4. Определены растворимость в водных растворах соединений вольфрама и галлия (III) со стильбазо и константа неустойчивости однофтористых комплексных ионов галлия (III).

Академия наук Украинской ССР  
Институт общей  
и неорганической химии

Поступила  
13.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Б а б к о, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Изд. АН УССР, Киев, 1955.
2. Н. П. К о м а р ь, Труды ин-та химии Харьковского государственного университета, серия статей, начиная с 1950 г.

### CALCULATION OF THE STABILITY OR SOLUBILITY OF COMPLEX COMPOUNDS IN COLORED SOLUTIONS FROM DATA OF PHOTOMETRIC MEASUREMENTS

K. E. Kleiner (Kiev)

### Summary

A method has been proposed for calculating from photometric data the equilibrium concentrations and solubility constants of the complex  $Me_mA_n$  in true solutions or of the solubility of the latter in colloid solutions when all components of the equilibrium  $mMe + nA \rightleftharpoons Me_mA_n$  absorb light in close regions of the spectrum.

The formulas for the calculation have been derived from an analysis of the relation between the optical density of solutions and the total concentration of one of the components ( $Me$  or  $A$ ) of the equilibrium. For the calculation one needs to know only the total concentration of  $Me$  and  $A$  and the value for the molar extinction coefficient.

If  $Me$  or  $A$  is taken in the form of a little-dissociated compound correction must be made for the dissociation constant of the compound.

The solubility of tungsten and gallium compounds with «stilbaz» in water and the values of the instability constants for monofluorine complexes of gallium (III) ions have been calculated.



## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА ДЕЙТЕРИЕМ НА СКОРОСТЬ ЗВУКА И СЖИМАЕМОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ

И. Б. Рабинович \*

Скорость звука в жидкостях и сжимаемость их, как и другие физические свойства, определяются совместным влиянием ряда факторов и обычно трудно выделить роль отдельных из них. В связи с этим представляет интерес изучение изотопного эффекта в скорости звука и сжимаемости. Поскольку изотопные аналоги идентичны по составу и структуре молекул, вероятно, и по структуре жидкости \*\*, то при замещении, например, водорода дейтерием многие из факторов, влияющих на сжимаемость, практически остаются неизменными. Вследствие этого более явно выступает роль тех из них, которые изменяются при изотопном замещении: молекулярного веса, нулевой энергии атомных и молекулярных колебаний и обусловливаемых ими свойств. Изучение сжимаемости дейтеросоединений связано также с выяснением влияния изотопного замещения на межмолекулярное взаимодействие.

В литературе описана скорость звука только в одном дейтеросоединении — тяжелой воде [1,2]. Нами измерена скорость распространения ультразвуковых колебаний и плотность в зависимости от температуры для 12 веществ: дейтеробензола, метилдейтеробензола, дейтеронитрометана, дейтерохлороформа, метилового, этилового, изомеров пропилового, нормального и изомерного первичных бутиловых дейтероспиртов и дейтероглицерина (дейтерий в гидроксилах). Была также измерена скорость ультразвука и плотность водородных аналогов перечисленных соединений, так как в литературе о них или имеются данные только для 1—2 значений температуры, или несколько расходятся результаты разных авторов. Ввиду того, что немного различаются и данные разных исследователей о скорости звука в тяжелой воде, мы изучили изотопный сдвиг кривых зависимости скорости и сжимаемости от температуры и для этого вещества.

### Экспериментальная часть

Применялся метод дифракции света на ультразвуковых волнах. Генератор был стабилизированным, частота колебаний — 3 мегц. В кювету помещалась отражательная пластинка, передвигавшаяся микрометрическим винтом, что при любой температуре позволяло получить четкую дифракционную картину и достаточное число ее максимумов. Температура жидкости в кювете поддерживалась постоянной с точностью 0,05°. Измерения производились при помощи окуляр-микрометра, в большинстве случаев по максимуму четвертого порядка зеленой линии ртути. Константа прибора устанавливалась по воде; была взята средняя величина результатов определений при ряде температур.

Скорость ультразвука ( $u$ ) измерялась через 5°, в большинстве случаев в интервале 20—70° С. Каждое из экспериментальных значений было результатом 10—30 измерений, точность его 1—2 м/сек. Плотность ( $\rho$ ) определялась с точностью  $1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, через 5°. Адиабатическая сжимаемость вычислялась по формуле  $\beta_{ад} = 1/u^2\rho$ , а средний коэффициент термического расширения ( $\bar{\alpha}$ ) — по формуле  $\bar{\alpha} = (\rho_{T_1} - \rho_{T_2}) / (T_2 - T_1)\rho_{T_1}$ . Данные о плотности, скорости звука и сжимаемости

\* При участии В. Г. Голова, П. Н. Николаева, З. В. Волоховой и В. И. Кучерявого.

\*\* Идентичность структуры тяжелой и обычной воды доказана рентгенографически [3].

Таблица 1

## Плотность изотопных соединений

Вещество	D, t %	ρ, г/см <sup>3</sup>							$\frac{\alpha \cdot 10^4}{\text{град. C}}$ 20—70° C**
		10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
CHCl <sub>3</sub>	0	1,5079	1,4892	1,4704	1,4514	1,4321			12,57
CDCl <sub>3</sub>	98	1,5198	1,5012	1,4821	1,4627	0,4431			12,60
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> *	0		0,8790	0,8685	0,8577	0,8469	0,8362	0,8255	12,20
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	91		0,9427	0,9314	0,9199	0,9083	0,8967	0,8851	12,25
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0		0,8669	0,8576	0,8483	0,8389	0,8295	0,8198	10,85
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	65		0,8984	0,8887	0,8790	0,8692	0,8594	0,8495	10,90
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0		1,1379	1,1245	1,1110	1,0974	1,0835	1,0694	12,05
CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> *	96		1,1915	1,1774	1,1632	1,1489	1,1343	1,1195	12,40
CH <sub>3</sub> OH	0	0,8008	0,7915	0,7821	0,7716	0,7630	0,7532		11,90
CH <sub>3</sub> OD	70	0,8172	0,8077	0,7981	0,7884	0,7785	0,7686		11,92
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0	0,7979	0,7894	0,7809	0,7722	0,7633	0,7543	0,7452	11,20
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD	98	0,8137	0,8050	0,7963	0,7875	0,7784	0,7692	0,7598	11,23
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0		0,8036	0,7957	0,7876	0,7794	0,7709	0,7622	10,30
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD	99		0,8159	0,8079	0,7997	0,7913	0,7826	0,7738	10,33
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	0		0,7851	0,7769	0,7682	0,7591	0,7496	0,7397	11,55
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOD	99		0,7968	0,7884	0,7795	0,7703	0,7607	0,7507	11,57
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	0	0,8170	0,8096	0,8010	0,7942	0,7862	0,7780	0,7696	9,90
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OD	98	0,8176	0,8200	0,8122	0,8043	0,7962	0,7879	0,7795	9,93
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	0	0,8095	0,8021	0,7944	0,7865	0,7784	0,7701	0,7615	10,40
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OD	95	0,8180	0,8104	0,8016	0,7946	0,7864	0,7780	0,7693	10,13
CH <sub>2</sub> OHCHONCH <sub>2</sub> OH	0		1,2613	1,2553	1,2491	1,2428	1,2363	1,2296	5,05
CH <sub>2</sub> ODCHODCH <sub>2</sub> OD	98		1,3007	1,2944	1,2879	1,2812	1,2745	1,2676	5,10

\* Изучавшийся продукт не точно соответствовал формуле, а содержал также изотопные аналоги с меньшим числом атомов дейтерия.

\*\* Для хлороформа: 10—50°; для метанола: 10—60°.

Таблица 2

## Скорость ультразвука в изотопных соединениях

Вещество	D, %	u, м/сек								$-\frac{du}{dl}$ , м/сек град
		10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	
Cl <sub>3</sub>	0	1037	1002	967						3,5
Cl <sub>3</sub>	98	1026	991	956						3,5
<sup>6</sup>	0	1375	1327	1280	1232	1184	1136			4,8
<sup>6</sup>	91		1246	1201	1156	1111				4,5
<sup>5</sup> CH <sub>3</sub>	0		1328	1284	1239	1194	1149	1105		4,5
<sup>5</sup> CH <sub>3</sub>	65		1276	1236	1196	1156	1116	1076		4,0
<sup>3</sup> NO <sub>2</sub>	0		1363	1319	1274	1230	1185	1139	1094	4,5
<sup>3</sup> NO <sub>2</sub>	96		1304	1263	1223	1182	1141	1100	1060	4,1
<sup>3</sup> OH	0	1155	1122	1089	1057	1024	991			3,3
<sup>3</sup> OD	70	1134	1103	1071	1040	1008	976			3,2
<sup>5</sup> OH	0	1202	1167	1133	1098	1064	1030	995		3,5
<sup>5</sup> OD	98	1179	1145	1111	1077	1043	1008	974		3,4
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0		1225	1192	1159	1125	1091	1057		3,4
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD	99		1208	1175	1142	1109	1075	1041		3,3
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0	1199	1164	1129	1094	1059	1024	989		3,5
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD	99	1183	1148	1113	1078	1043	1008	973		3,5
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	0	1295	1261	1227	1193	1159	1125	1091	1057	3,4
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OD	98	1281	1247	1213	1179	1145	1112	1078	1044	3,4
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	0	1238	1204	1170	1137	1104	1071	1038	1004	3,4
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OD	95	1222	1188	1154	1121	1088	1055	1022	989	3,3
ONCHONCH <sub>2</sub> OH	0		1915	1893	1873	1849	1827	1805	1783	2,3
ODCHODCH <sub>2</sub> OD	98		1867	1846	1825	1804	1783	1762	1741	2,1
	0	1447	1483	1511	1531	1545	1552	1554	1554	
	99,7	1352	1386	1413	1434	1448	1458	1461	1461	

Таблица 3

## Адиабатическая сжимаемость изотопных соединений

Вещество	D.	$\beta_{ад.}$ (см <sup>2</sup> /дин) 10 <sup>12</sup>							
		10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Cl <sub>3</sub>	0	61,7	66,8	72,6					
Cl <sub>3</sub>	98	62,5	67,8	73,8					
<sup>6</sup>	0		64,6	70,4	76,9	84,3			
<sup>6</sup>	91		68,3	74,4	81,3	89,0			
<sup>5</sup> CH <sub>3</sub>	0		65,4	70,7	76,8	83,6	91,3	99,9	
<sup>5</sup> CH <sub>3</sub>	65		68,4	73,7	79,6	86,1	93,4	101,7	
<sup>3</sup> NO <sub>2</sub>	0		47,3	51,1	55,4	60,2	65,7	72,1	79,0
<sup>3</sup> NO <sub>2</sub>	96		49,4	53,2	57,4	62,3	67,8	73,8	80,6
<sup>3</sup> OH	0	93,6	100,4	107,7	115,9	125,0	135,1		
<sup>3</sup> OD	70	95,1	101,7	109,0	117,2	126,4	136,6		
<sup>5</sup> OH	0	86,6	92,9	99,8	107,4	115,8	125,2	135,6	
<sup>5</sup> OD	98	88,4	94,6	101,6	109,4	118,1	127,9	138,7	
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0		82,9	88,4	94,5	101,4	108,9	117,4	
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD	99		84,0	89,6	95,8	102,7	110,4	119,1	
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0		93,9	101,0	108,8	117,5	127,2	138,0	
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD	99		95,2	102,4	110,3	119,2	129,2	140,5	
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	0	73,0	77,6	82,7	88,4	94,7	101,5	109,1	117,6
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OD	98	73,8	78,5	83,8	89,6	96,0	102,9	110,6	119,2
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	0	80,5	85,9	91,9	98,4	105,4	113,3	122,0	131,9
<sup>3</sup> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OD	95	81,8	87,3	93,4	100,0	107,2	115,3	124,4	134,5
ONCHONCH <sub>2</sub> OH	0		21,6	22,2	22,9	23,5	24,2	24,9	25,7
ODCHODCH <sub>2</sub> OD	98		22,1	22,7	23,3	24,0	24,7	25,4	26,2
	0	47,75	45,55	43,95	42,95	42,40	42,20	42,25	42,60
	99,7	49,40	47,00	45,35	44,20	43,50	43,15	43,10	43,45

Таблица

Изотопный эффект в скорости звука, плотности и сжимаемости дейтеросоединений

Вещество	$\frac{M_D}{M_H}$	$\left(\frac{M_D}{M_H}\right)^{1/2}$	$\frac{\rho_D}{\rho_H}$	$\frac{u_D}{u_H}$	$\frac{\beta_{ад, D}}{\beta_{ад, H}}$	$\frac{(c_p - c_v)_D}{(c_p - c_v)_H}$
			Средние значения в изученном интервале температуры			
CHCl <sub>3</sub>	1,009	1,004	1,008	1,010	1,015	1,014
CDCl <sub>3</sub>						
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,077	1,038	1,079	1,070	1,060	1,051
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>						
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	1,054	1,027	1,056	1,050	1,045	1,038
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>						
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	1,049	1,024	1,049	1,045	1,035	1,030
CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>						
CH <sub>3</sub> OH	1,031	1,015	1,029	1,025	1,015	1,010
CH <sub>3</sub> OD						
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1,022	1,011	1,020	1,020	1,020	1,010
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD						
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	1,016	1,008	1,015	1,015	1,015	1,010
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD						
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	1,016	1,008	1,015	1,015	1,015	1,010
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOD						
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	1,014	1,007	1,012	1,014	1,015	1,010
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OD						
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	1,014	1,007	1,012	1,015	1,020	1,010
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OD						
CH <sub>2</sub> OHCHONHCH <sub>2</sub> OH	1,033	1,016	1,031	1,025	1,020	1,000
CH <sub>2</sub> ODCHONHCH <sub>2</sub> OD						

\* Для дейтеросоединений взяты значения свойств, отвечающие 100% дейтерия в группе, куда он вводился. Они получены путем экстраполяции экспериментальных данных (табл. 1—3), считая, что приблизительно изотопный эффект пропорционален содержанию дейтерия.  $M$  — молекулярный вес,  $c_p$  и  $c_v$  — молярные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме,  $\gamma = c_p/c_v$ .

были уточнены графически по кривым свойство — температура. Ошибки определения составляют:  $u$  0,1%;  $\beta_{ад}$  0,2%;  $\alpha_{20-70}$  0,2%. Окончательные данные сведены в табл. 1—4.

Одноосновные дейтероспирты были получены путем гидролиза тяжелой воды (99,6%) соответствующих алкоголятов алюминия или магния. Дейтероглицерин получался посредством обмена водородом обычного глицерина с тяжелой водой (многократное смешение и разгонка в вакууме). Дейтерохлороформ был синтезирован путем взаимодействия хлораля с NaOD в тяжелой воде. Для получения дейтеронитрометана его обычный аналог многократно обменивался с раствором, содержащим 0,02 моль NaOD в D<sub>2</sub>O при 110°. Дейтеробензол и метилдейтеробензол получались в результате длительного и многократного обмена бензола и соответственно толуола с 50 моль раствором дейтеросерной кислоты в тяжелой воде. Содержание дейтерия определялось: 1) путем сжигания дейтеросоединения, в несколько раз разбавленного (по сравнению с водородным аналогом), и пикнометрического измерения плотности полученной воды (точность около 1%); 2) по относительной интенсивности одинаковой по частоте поглощения C—H в инфракрасных спектрах изотопных аналогов (точность около 2%; использовался зеркальный монохроматор ЗМР-2 с автоматической записью спектра).

Все изучавшиеся вещества тщательно очищались и обезвоживались. Плотности  $\rho_4^{20}$ , температура кипения и показатель преломления водородных веществ соответствовали надежным литературным данным [4] с точностью, соответственно:  $1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, 0,1° — 0,2°,  $1 \cdot 10^{-4}$ .

### Обсуждение результатов

Во всех изученных дейтеросоединениях, как это было ранее установлено для тяжелой воды, звук распространяется медленнее, чем в их водородных аналогах, причем изотопный эффект составляет десятки м/сек. Исходя из молекулярнокинетических представлений [6], так и исходя из кван-



кристаллической структуры жидкости [7], следует, что при одинаковой величине межмолекулярного взаимодействия в двух веществах скорости звука в них должны относиться между собой, как величины  $M^{-1/2}$ , где  $M$  — молекулярный вес. Как видно из табл. 2, чем больше при изотопном замещении увеличивается молекулярный вес, тем более при этом снижается скорость ультразвука. Однако для всех изученных соединений  $u_D$  и  $u_H$  в процентном отношении различаются в 1,5—2 раза больше, чем  $M_D^{-1/2}$  и  $M_H^{-1/2}$ . По-видимому, встречающееся в литературе мнение, что изотопные вещества практически не различаются по межмолекулярному взаимодействию, не соответствует экспериментальным данным, по крайней мере для соединений, различающихся по изотопному составу водорода. Как видно из табл. 4, у всех изученных веществ

$$\beta_{ад,D} > \beta_{ад,H} \quad (1)$$

и различие этих величин составляет от 1,5 до 6%. В случаях соединений, не ассоциированных посредством водородных связей, увеличение сжимаемости при замещении водорода дейтерием означает ослабление межмолекулярного взаимодействия при этом.

Объяснение этого с точки зрения природы дисперсионных сил следует из уравнения Слетера и Кирквуда [8]. Применив последнее к изотопным аналогам и заменив в первом приближении  $(r_H/r_D)^3$ , где  $r$  — расстояния между молекулами, на  $(V_H/V_D)$ , получим

$$\frac{\epsilon_D}{\epsilon_H} = \left( \frac{V_H}{V_D} \right)^3 \left( \frac{\alpha_{0,D}}{\alpha_{0,H}} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\epsilon$  — межмолекулярная дисперсионная энергия,  $\alpha_0$  — статическая поляризуемость. Снижение нулевой энергии соответствующих атомных колебаний при замещении водорода дейтерием приводит к повышению частот электронных переходов [9]. Как следует из дисперсионного уравнения [10], ввиду этого снижается поляризуемость, так как, благодаря идентичности электронных оболочек, вероятности электронных переходов у изотопных аналогов должны различаться незначительно. Уменьшение поляризуемости при замещении водорода дейтерием установлено также экспериментально для воды [1,11], перекиси водорода [11], бензола и циклогексана [12], дейтерозтанов [13]. Наряду с этим, только у  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5CH_3$  (табл. 4) и  $C_6D_{12}$  заметно уменьшение  $V_D$  относительно  $V_H$ , но и в них различие этих величин в процентном отношении в несколько раз меньше изотопного эффекта в  $\alpha$ , так что, на основании (2),  $|\epsilon_D| < |\epsilon_H|$ .

Из экспериментальных данных о криоскопических молекулярных весах [2], давлении пара, теплотах парообразования и растворимости [14], а также энтропии парообразования [15] ассоциированных дейтеросоединений следует, что при замещении водорода, образующего водородную связь, дейтерием увеличивается степень ассоциации. Это объясняется снижением нулевой энергии колебаний, относящихся к водородной связи, при таком замещении. Однако сжимаемость дейтеросоединений выше, чем у водородных аналогов, как в случаях неассоциированных, так и ассоциированных жидкостей (табл. 4).

Исходя из некоторых экспериментальных данных, В. В. Тарасов [16] высказал мнение, что у жидкостей, образующих цепочечные ассоциаты посредством водородной связи, сжатие в основном происходит не по сравнению прочным водородным связям, а по более слабым ван-дер-ваальсовым связям между ассоциатами (цепочками). Применяя это весьма вероятное положение к изученным нами одноосновным спиртам, видим, что и в этих случаях увеличение сжимаемости при замещении водорода дейтерием может быть объяснено ослаблением дисперсионного межмолекулярного (межцепочечного) взаимодействия.



Как известно [17], на основании рентгенографических данных бинарная упорядоченность в воде сейчас рассматривается как равновесие пространственной молекулярной сетки, отвечающей структуре льда, с отщепляемыми молекулами, блуждающими между положениями равновесия, заполняющими пустоты сетки. С этой точки зрения, аномальный ход кривой  $\beta_{\text{ад}} - T$  воды объясняется наложением двух факторов, вызываемых изменением температуры: 1) разрыва части водородных связей и усиления трансляционного движения молекул, что ведет к увеличению степени заполнения пустот сетки, повышению координационного числа [18] и, тем самым, к уплотнению структуры; 2) увеличения расстояний между молекулами и ослабления межмолекулярных связей. До  $64^\circ \text{C}$  превалирует фактор, вызывающий уменьшение сжимаемости.

Отсюда ясно, что упрочнение сетки воды при замещении водорода дейтерием вследствие уменьшения нулевой энергии колебаний, относящейся к водородной связи, соответствует наблюдаемому увеличению сжимаемости при этом. В той же области температуры, где сетка сильно разрушается и не играет решающей роли, большая сжимаемость  $\text{D}_2\text{O}$ , по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, объясняется причиной, изложенной при рассмотрении одноатомных спиртов — более слабым дисперсионным взаимодействием молекул и ассоциатов.

Как известно [19, 16], у глицерина ассоциация посредством водородных связей тоже приводит к образованию пространственной молекулярной сетки. Поскольку и в этом случае сетка, по-видимому, не представляет собой наиболее плотной упаковки молекул, у глицерина тоже должны иметь место два фактора, влияющие на температурную зависимость сжимаемости в противоположных направлениях: уплотнение расположения молекул из-за разрыва водородных связей (фактор 1) и тепловое расширение, а также ослабление межмолекулярного взаимодействия (фактор 2). Отсутствие минимума на кривой  $\beta - T$ , также максимума на кривой  $\rho - T$  глицерина можно объяснить тем, что у него вследствие меньшей ажурности структуры, чем у воды, во всей изученной области температуры фактор 2 влияет на сжимаемость в большей мере, чем фактор 1.

Однако, как следует из данных о плотности (табл. 1), при средних температурах межмолекулярные расстояния у изотопных аналогов различаются очень мало. Коэффициенты упругости водородных связей у них, вероятно, тоже очень близки. В то же время, как уже отмечалось, при замещении водорода дейтерием эти связи упрочняются за счет уменьшения нулевой энергии соответствующих им колебаний. Число же разрывов водородных связей экспоненциально убывает с увеличением энергии ассоциации их (приближенно можно применить теорему Больцмана). Ввиду этого причины, названные выше фактором 2, у изотопных аналогов глицерина почти одинаково влияют на сжимаемость, а условия, обозначенные как фактор 1, — различны.

С данной точки зрения у дейтероглицерина, по сравнению с его водородным аналогом при одинаковой температуре, доля разрывов водородных связей меньше, расположение молекул несколько менее плотное, и сжимаемость должна быть больше, что и наблюдается. Кроме того, и в данном случае должно сказываться на сжимаемости ослабление дисперсионного межмолекулярного взаимодействия при замещении водорода дейтерием. Как известно,  $C_p - C_v = T\alpha^2 V / \beta_{\text{из}} = T\alpha^2 u^2 M / \gamma$ , где  $V$ ,  $C_p$  и  $C_v$  — молярные величины, соответственно: объем, теплоемкость при постоянном давлении, то же при постоянном объеме;  $\alpha$  — коэффициент термического расширения,  $\beta_{\text{из}}$  — изотермическая сжимаемость,  $\gamma = C_p / C_v$ . Отсюда

$$\frac{(C_p - C_v)_{\text{H}}}{(C_p - C_v)_{\text{D}}} = \frac{\alpha_{\text{H}}^2 u_{\text{H}}^2 M_{\text{H}}}{\alpha_{\text{D}}^2 u_{\text{D}}^2 M_{\text{D}}}.$$

ассчитанные по (3) отношения произведений  $(C_p - C_v)\gamma$  изученных изотопных веществ приведены в табл. 4 (средняя ошибка вычисления  $\pm 0,5\%$ ). Во всех случаях

$$(C_p - C_v)_H \gamma_H > (C_p - C_v)_D \gamma_D, \quad (4)$$

различие этих произведений составляет до  $5,5\%$ .

Используем также выражение

$$\frac{(\gamma - 1)_H}{(\gamma - 1)_D} \frac{C_{p, H}}{C_{p, D}} = \frac{(C_p - C_v)_H \gamma_H}{(C_p - C_v)_D \gamma_D}. \quad (5)$$

Замещение водорода дейтерием должно вызвать увеличение теплоемкости. Трансляционное и ротационное слагаемые ее увеличиваются вследствие увеличения массы и, соответственно, моментов инерции, а колебательное слагаемое — ввиду снижения частот, согласно функции Планка—Эйнштейна. По-видимому, эти факторы обуславливают и увеличение  $C_p$ , чему соответствуют экспериментальные данные, имеющиеся в литературе [0, 21, 22, 15, 5]. Поскольку  $(C_{p, H}/C_{p, D}) < 1$ , то из (4) и (5) следует, что

$$\gamma_D < \gamma_H. \quad (6)$$

Сходя из данных табл. 1, 3, а также данных работ [20, 5] по теплоемкости и работы [23] по плотности, согласно формуле  $\beta_{из} = \beta_{ад} + \alpha^2 TM / \rho C_p$ , при  $20^\circ\text{C}$  для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  получим:  $\gamma_D/\gamma_H = 0,995$ ;  $\beta_{D, из}/\beta_{H, из} = 1,030$ ; для  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$ :  $\gamma_D/\gamma_H = 0,955$ ;  $\beta_{D, из}/\beta_{H, из} = 1,015$ .

Как видно из табл. 4, у бензола и толуола отношения  $\rho_D/\rho_H$  превышают  $M_D/M_H$  на  $0,2\%$ . Отсюда следует, что на такую же величину у этих веществ  $V_H$  превышает  $V_D$ . Это можно объяснить тем, что при замещении водорода дейтерием уменьшается амплитуда нулевых колебаний молекул [24].

У глицерина, метилового, этилового и бутилового спиртов, наоборот,  $\rho_H$  на  $0,2-0,3\%$  меньше, чем  $M_D/M_H$ , и соответственно на такую же величину  $V_D$  превышает  $V_H$ , как это имеет место у изотопных аналогов воды при комнатных температурах [2, 25]. Как уже отмечалось выше, замещение водорода дейтерием приводит к упрочнению водородной связи. Ввиду этого наблюдаемые соотношения молярных объемов изотопных соединений подтверждают, что у жидкостей, ассоциированных, в том числе образующих трехмерную сетку, посредством водородной связи упрочнение ее, следовательно, увеличение степени ассоциации вызывает некоторое уменьшение средней плотности пространственного расположения молекул. Действительное увеличение молярного объема за счет большей упорядоченности у ассоциированных дейтеросоединений, по сравнению с их водородными аналогами, вероятно, несколько больше наблюдаемого, так как частично этот эффект компенсируется обратным — снижением объема вследствие уменьшения амплитуды нулевых колебаний молекул.

Следует, однако, отметить, что описанные изотопные эффекты в сжимаемости и дисперсионной энергии нельзя распространить на область низких температур, где различия в этих свойствах изотопных соединений определяются различием нулевой энергии их межмолекулярных колебаний. Как уже упоминалось, снижение ее при замещении водорода дейтерием вызывает уменьшение амплитуды колебаний молекул, что при низких температурах сильно влияет на молярный объем. Поэтому у  $\text{D}_2$  и  $\text{H}_2$  при  $2,5^\circ\text{K}$ , например,  $V_D < V_H$  на  $17\%$  [26], а у  $\text{He}^4$  и  $\text{He}^3$  [27, 28] при  $2^\circ\text{K}$   $V_D < V_H$  на  $29\%$ . В этих случаях различие дисперсионной энергии изотопных аналогов главным образом определяется различием молярных объемов или, иначе говоря, межмолекулярных расстояний, что приводит к большему значению  $|\varepsilon|$  у тяжелого изотопа. Так, если в (2) подставить значения  $V$  и  $\alpha_0$  для  $\text{He}^4$  и  $\text{He}^3$  при  $2^\circ\text{K}$  [29], получим, что  $|\varepsilon_4| > |\varepsilon_3|$  на

45%. Интересно, что этот весьма приближенный расчет неплохо согласуется с экспериментальными данными о теплотах парообразования  $\text{He}^4$   $\text{He}^3$  [30, 28]: при  $2^\circ \text{K}$ , соответственно,  $22,2^*$  и  $11,1$  кал/моль.

Мы выражаем благодарность чл.-корр. АН СССР А. И. Бродскому проф. В. В. Тарасову за обсуждение результатов.

### Выводы

1. Во всех изученных случаях замещение водорода дейтерием вызывает уменьшение скорости звука и увеличение адиабатической сжимаемости. В процентном отношении скорости звука изотопных аналогов различаются в 1,5—2 раза больше, чем обратные величины квадратных корней из молекулярных весов.

2. Увеличение сжимаемости при замещении водорода дейтерием у неассоциированных соединений и веществ, образующих цепочечные ассоциаты посредством водородной связи, истолковано как ослабление дисперсионного взаимодействия между молекулами и, соответственно, между ассоциатами.

3. Увеличение сжимаемости при замещении водорода дейтерием у воды и глицерина, образующих трехмерные молекулярные сетки, объяснено уменьшением числа неассоциированных молекул, находящихся в равновесии с сеткой, которое приводит к несколько менее плотному пространственному расположению молекул в целом; влияет также ослабление дисперсионного взаимодействия молекул (ассоциатов).

Горьковский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского  
Институт химии

Поступила  
13.V.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Киршенбаум, Тяжелая вода, ИЛ, М., 1953.
2. И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова, С. М. Рустамова, Докл. АН СССР, 114, 590, 1957.
3. G. W. Stewart, J. Chem. Phys., 2, 558, 1934.
4. J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds, N. J., 1950.
5. W. T. Ziegler, D. H. Andrews, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2482, 1942.
6. W. Schaafs, Z. Phys., 115, 69, 1940; J. F. Kincaid, H. Eyring, J. Chem. Phys., 6, 620, 1938; F. C. Collins, M. H. Navidi, J. Chem. Phys., 22, 1254, 1954.
7. В. В. Тарасов, Докл. АН СССР, 94, 1125, 1954.
8. J. C. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev., 37, 682, 1931.
9. H. C. Urey, C. K. Teal, Rev. Mod. Phys., 7, 34, 1935.
10. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, АН СССР, М., 1955.
11. M. K. Phibbs, P. A. Giguère, Canad. J. Chem., 29, 173, 1951.
12. J. A. Dixon, R. W. Schiessler, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2197, 1954.
13. J. Verhulst, J. C. Jungers, Bull. Soc. chim. belges, 58, 73, 1949.
14. И. Б. Рабинович, В. Д. Федоров, Н. П. Пасхин, М. А. Авдесян, Н. Я. Пименов, Докл. АН СССР, 105, 108, 1955; И. Б. Рабинович, И. В. Соколов и П. И. Артюхин, Докл. АН СССР, 105, 762, 1955.
15. L. A. K. Staveley, A. K. Gupta, Trans. Faraday Soc., 45, 50, 1949.
16. В. В. Тарасов, Е. Г. Понедельникова, Докл. АН СССР, 96, 789, 1955.
17. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов, Изд-во АН СССР, М., 1957.
18. J. Morgan, B. E. Warren, J. Chem. Phys., 6, 666, 1938.
19. Е. Г. Понедельникова, В. В. Тарасов, Докл. АН СССР, 96, 1191, 1955.
20. A. Eucken, M. Eigen, Z. Elektrochem., 55, 343, 1951.
21. P. A. Giguère, B. C. Morissette, A. W. Olmos, O. Kno, Canad. J. Chem., 33, 804, 1955.

\* Эта величина относится к  $\text{He I}$ , однако в данном случае это, по-видимому, имеет существенного значения. Как известно, теплота  $\lambda$ -превращения в жидком гелии ничтожна, и между  $1,75$  и  $3,5^\circ \text{K}$  теплота парообразования его изменяется в пределах только 4%.

- M. D'Hont, J. C. Jungers, Bull. Soc. Chim. belges, 58, 196, 1949.  
P. Ysberg, L. Lundberg, Z. Naturforsch., 9a, 472, 1954.  
C. K. Ingold, C. G. Raisin, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 915, 1936.  
А. И. Бродский, Химия изотопов, АН СССР, М., 1957.  
E. C. Kerr, J. Amer. Chem. Soc., 74, 824, 1952.  
Техническая энциклопедия, Справочник физ., хим., технолог. величин, 5, М., 1930.  
E. C. Kerr, Phys. Rev., 96, 551, 1954.  
В. П. Пешков, Ж. эксперим. и теор. физ., 33, 833, 1957.  
В. Кеэом, Гелий, ИИЛ, М., 1949.
- 

## THE EFFECT OF THE SUBSTITUTION OF HYDROGEN BY DEUTERIUM ON THE VELOCITY OF SOUND AND THE COMPRESSIBILITY OF LIQUIDS

*I. B. Rabinovich (Gorkyi)*

### S u m m a r y

The temperature dependence of the ultrasonic velocity and density has been determined and the adiabatic compressibility calculated for 12 liquid deuterium compounds and their hydrogen analogs. The results have been discussed from the standpoint of the effect of molecular weight and intermolecular dispersion energy and of the formation of chain associates and three-dimensional lattices by means of hydrogen bonds.

---



## ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОТ СОСТАВА И ПРАВИЛО ВЕГАРДА

Э. С. Саркисов

В ряде ранее опубликованных работ [1—3] нами был дан расчет атомных радиусов и межатомных расстояний в кристаллах и сплавах. Вычисление это производилось с использованием полуэмпирического уравнения, выведенного на основании представления об электронном газе.

Для определения межатомных расстояний бинарных сплавов это уравнение имело вид:

$$d = c \frac{pF_1^{1/2} + (1-p)F_2^{1/2}}{[pf_1 + (1-p)f_2]^{1/2}},$$

где  $d$  — межатомное расстояние;  $f_1$  и  $f_2$  — числа электронов связи соответствующих компонентов сплава;  $F_1$  и  $F_2$  — эффекты отталкивания между электронами связи и остальными электронами атома, а также межатомными электронами связи соответствующих компонентов сплава;  $p$  — атомные доли.

Уравнение (1) служит также для расчетов межатомных расстояний чистых металлов, ибо при  $f_1 = f_2 = f$  и  $F_1 = F_2 = F$

$$d = c \frac{F^{1/2}}{f^{1/2}}.$$

Известно, что в теории металлического состояния обычное выражение для энергии отталкивания исправляется при помощи обменной и корреляционной поправок, учет которых достаточно сложен, и решение данной задачи, в особенности для сплавов, представляет большую трудность. Поэтому эффекты отталкивания учитывались нами суммарно в виде одной функции  $F$ , значение которой выражалось как  $Z^{2/3}$  (где  $Z$  — общее число электронов в атоме или порядковый номер элемента).

Действительно электронное окружение атома характеризуется определенным объемом и ограничено сферической наружной поверхностью из несущих отрицательный заряд частиц, которая и определяет взаимное расстояние соседних атомов и значение энергии. Все это неквантующиеся величины, которые нельзя связывать поэтому с поверхностью паружной квантовой электронной оболочки, обычно с 8 или 18 электронами, но с поверхностью шаровой электронной атмосферы атома. На основании элементарных метрических свойств шара мы приняли, что у различных атомов эта поверхность пропорциональна  $Z^{1/3}$ . Это обстоятельство привело нас к чрезвычайно простому представлению, что именно  $Z^{2/3}$  электронов, не участвуя в экранировании поля ядра, определяют эффект электронного отталкивания.

Нами было одновременно показано, что функция  $F = Z^{2/3}$  выражает электронное отталкивание для тех элементов, в атомах которых электронное заполнение с увеличением порядкового номера происходит во внешних оболочках. Нарушение подобия электронного заполнения в атомах элементов редких земель вследствие размещения их электронов глубже, в 4f-состояниях, естественно, вызывает соответствующее понижение эффекта электронного отталкивания. Это понижение для всех элементов, расположенных в периодической системе после лантана, определялось величиной  $z$ , где  $z$  — число глубоколежащих 4f-электронов. Учитывая эту поправку при расчете межатомных расстояний по уравнениям (1) и (2), значения  $F$  определяли из выражения

$$F = Z^{2/3} - z^{2/3}.$$

Для элементов, расположенных в периодической системе до церия,  $z = 0$  и  $F = Z^{2/3}$ . В случае редкоземельных элементов (от Ce до Lu) значение  $z$  увеличивается от 1 до 14. Для остальных элементов, расположенных после лантанидов,  $z = 14$ .



Расчеты межатомных расстояний по нашему уравнению почти всех элементов периодической системы Менделеева и значительного числа их металлических сплавов в кристаллах с точностью, весьма близкой к точности опытных определений, подтвердили также справедливость нашего основного правила, согласно которому для элементов подгрупп *a* число электронов связи *f* приравнивалось максимальному числу валентных электронов *N*, соответствующему номеру группы периодической системы, т. е.  $f = N$ , и для элементов подгрупп *b* принимали, в соответствии с кристаллоструктурным правилом, что  $f = 8 - N$ .

Здесь следует заметить, что наше правило о числе электронов связи в атомах металлов не всегда согласуется с данными о свободных электронах, полученными по измерению электропроводности металлов. Например, по измерению электропроводности металлы Cu, Ag и Au имеют по одному свободному электрону, а согласно нашему правилу каждый из них должен обладать семью электронами связи.

Мы не отождествляли число электронов связи с числом так называемых свободных электронов, определяющих электропроводность металлов.

Наш способ определения эффекта отталкивания *F* и числа электронов связи *f* успешно был применен как для вычисления межатомных расстояний элементов и соединений с металлическими ковалентным типом связи, так и для расчета их в молекулярных решетках [4—6].

В работах ряда авторов [7—9] результаты наших исследований получили положительную оценку и применение. В частности, следует упомянуть работу Мотта [9], который, используя наше уравнение (2), вычислил томные радиусы для Th, Pa, U, Np и Pu и этими расчетами показал, что казанные металлы имеют валентные электроны соответственно 4,5, и 6. Данное заключение Мотта о валентности перечисленных выше элементов согласуется с выводом Захариасена [10] \*.

Основной целью настоящей работы является дополнительная проверка справедливости идеи использованного нами метода на примере определения изменения параметров решеток твердых растворов в зависимости от концентрации компонентов.

Необходимо отметить, что до последнего времени не вполне известно, чем обусловлен характер изменения размеров основной ячейки металлических сплавов при изменении концентрации компонентов [14, 15].

Вегард [16] предложил линейную зависимость изменения параметров решеток от состава для случая образования непрерывного ряда твердых растворов. Параметр решетки *a* твердого раствора, по Вегарду, равен:

$$a = pa_1 + (1 - p)a_2, \quad (4)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  — параметры решеток чистых компонентов, *p* — атомные доли. Однако наиболее точные измерения параметров решетки показали, что закон аддитивности соблюдается лишь в редких случаях.

\* Позднее А. Ф. Капустинский [11, 12] дал расчет металлических атомных радиусов 5*f*-элементов с применением выражения  $v\eta = \text{const}$  (где *v* — объем атома и  $\eta$  — число валентных электронов), не ссылаясь на работу Мотта [9]. В статьях А. Ф. Капустинского также отсутствует ссылка на работу Э. Л. Фейнберга [13], который еще в 1935 г. для обоснования кривой атомных объемов Мейера изучал количественную зависимость металлических атомных радиусов и объемов от числа валентных электронов на основе теории электронного газа вывел уравнение:  $v = 8/z$  (где *v* — объем, — число электронов, составляющих электронный газ, и для всех металлов подгруппы Менделеева принимал равным максимальному числу валентных электронов, — константа), являющееся идентичным с вышеуказанным выражением А. Ф. Капустинского. Неполное отсутствие ссылки в работах А. Ф. Капустинского и на наше исследование, так как он, в конечном счете, оперирует функцией, выражающей зависимость размеров атомов от порядкового номера и валентности [см. в [11], например, выражение  $r = K \frac{\lg m}{\eta^{1/4}}$ , где *r* — радиус,  $\eta$  — валентность, *m* — общее число электронов и *K* — константа пропорциональности, и сравним его с нашим уравнением (2)]. То же касается результатов, полученных А. Ф. Капустинским по определению размеров восьмизлектронных катионов и катионных радиусов трансураниевых 5*f*-элементов, то они не говорят в пользу закономерности  $v\eta = \text{const}$ . Это постоянство, например, для ионов 5*f*-элементов в различных валентных состояниях не имеет общего характера, наоборот, закономерно уменьшается с увеличением порядкового номера элемента. Так, среднее значение  $v\eta$  от Pa до Am постепенно падает от 14,88 до 12,53 (см. табл. 1 в [12]).

Еще разительнее это нарушение постоянства  $v\eta$  для восьмизлектронных катионов элементов других периодов Менделеевской таблицы (см. табл. 5 в [11]).

Кривая реальных значений параметров решеток во многих случаях проходит ниже или выше прямой, т. е. наблюдается соответственно отрицательное или положительное отклонение. Особенно часто имеет место отрицательное отклонение в сторону сжатия размеров ячеек.

Таким образом, точные измерения параметров решеток экспериментально подтвердили, что правило Вегарда не имеет принципиального значения для твердых растворов. В этой связи нельзя считать удачной попытку Фурне [17] объяснить, при игнорировании электронной структуры сплавов, особенности изменения параметров решетки для неограниченных твердых растворов.

Для обоснования хода кривых изменения параметров решеток как неограниченных, так и ограниченных твердых растворов от их состава по нашему мнению, целесообразно получить уравнение, выражающее зависимость его от электронного строения атомов компонентов сплава и свободное от величин, которые нужно как-то экспериментально определить.

Обозначая через  $\Delta a$  величину отклонения параметра решетки от закона аддитивности, мы можем написать следующее выражение:

$$\Delta a = a - [pa_1 + (1-p)a_2], \quad (5)$$

где  $a$  — параметр решетки твердого раствора;  $a_1$  и  $a_2$  — параметры решеток соответствующих компонентов сплава;  $p$  — атомные доли.

Подставляя в эту формулу значения  $a$ ,  $a_1$  и  $a_2$ , определяемые нашим уравнениями (1) и (2), мы получим

$$\Delta a = c \frac{pF_1^{1/3} + (1-p)F_2^{1/3}}{[pf_1 + (1-p)f_2]^{1/3}} - \left[ pc_1 \frac{F_1^{1/3}}{f_1^{1/3}} + (1-p)c_2 \frac{F_2^{1/3}}{f_2^{1/3}} \right]. \quad (6)$$

Полагая для сокращения, что

$$A = \frac{pF_1^{1/3} + (1-p)F_2^{1/3}}{[pf_1 + (1-p)f_2]^{1/3}}; \quad A_1 = p \frac{F_1^{1/3}}{f_1^{1/3}} \text{ и } A_2 = (1-p) \frac{F_2^{1/3}}{f_2^{1/3}},$$

получаем

$$\Delta a = cA - [c_1A_1 + c_2A_2]. \quad (7)$$

При расчете межатомных расстояний металлов и сплавов, нами было показано [2,5], что константа пропорциональности  $c$  находится в зависимости от типа структуры и ее координационного числа; с ростом координационного числа решетки наблюдалось постепенное увеличение коэффициента  $c$ . В частности, для всех металлов и сплавов, кристаллизующихся в гранецентрированную кубическую решетку с координационным числом  $k=12$ , константа  $c=2,320$ , а для пространственно центрированной кубической решетки ( $k=8$ )  $c=2,250$ . Переходя к расчетам параметров решеток, мы можем выразить величину константы для гранецентрированного куба

$$c = 2,320 \frac{2}{\sqrt{2}} = 3,281;$$

для пространственно центрированного куба

$$c = 2,250 \frac{2}{\sqrt{3}} = 2,598.$$

Учитывая вышесказанное относительно константы пропорциональности  $c$  уравнение (7) для твердых растворов, имеющих одинаковую с обоими

компонентами кристаллическую структуру (например,  $\text{Ag} - \text{Pd}$ ,  $\text{Cu} - \text{Ni}$ ,  $\text{Mo} - \text{W}$ ,  $\text{Al} - \text{Ni}$ ), принимает следующий вид

$$\Delta a = c[A - (A_1 + A_2)], \quad (8)$$

поскольку для данного случая  $c = c_1 = c_2$ .

Для твердых растворов, имеющих одинаковый тип решетки с одним из компонентов (например,  $\text{Fe} - \text{Au}$ ,  $\text{Cr} - \text{Ni}$ ), уравнение (7) может быть записано в виде:

$$\left. \begin{aligned} \Delta a &= c \left[ A - \left( A_1 + \frac{c_2}{c} A_2 \right) \right] \\ \text{или} \\ \Delta a &= c \left[ A - \left( \frac{c_1}{c} A_1 + A_2 \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

так как для подобных систем  $c = c_1$  или  $c = c_2$  и  $c_1 \neq c_2$ .

Анализ уравнения (8) показывает, что изменение параметра решетки твердого раствора может следовать закону аддитивности только в том случае, когда разность членов в квадратных скобках равняется нулю, т.е. при  $A = A_1 + A_2$ . Такое условие при  $c = c_1 = c_2$  выполняется для систем, компоненты которых имеют одинаковое число электронов связи ( $f_1 = f_2$ ).

С другой стороны, как видно из уравнения (9), при  $f_1 = f_2$  твердые растворы, имеющие одинаковую решетку с одним из компонентов ( $c = c_1$  или  $c = c_2$ ), не могут подчиняться правилу Вегарда. Нетрудно видеть, что знак и порядок отклонения параметров решеток твердых растворов от правила Вегарда очень просто определяются из уравнений (8) и (9) разностью членов в квадратных скобках. По уравнению (8) сжатие решетки имеет место при  $A < A_1 + A_2$  и расширение — при  $A > A_1 + A_2$ . Аналогичные условия сжатия и расширения решетки следуют и из уравнения (9).

По общему уравнению (6) были вычислены  $\Delta a$  для большого числа систем, образующих как неограниченные, так и ограниченные твердые растворы. Вычисленные величины сравнивались с экспериментальными значениями, которые определялись нами из выражения:

$$\Delta a_{\text{экср}} = a_{\text{экср}} - [p a_{1, \text{экср}} + (1 - p) a_{2, \text{экср}}].$$

Попоставление этих данных приводится в таблице (см. стр. 436)

Данные таблицы показывают, что уравнение (6) для всех приводимых систем правильно определяет характер отклонения размеров основной ячейки сплавов от закона аддитивности, причем во многих случаях имеет место вполне удовлетворительное совпадение между вычисленными и экспериментальными величинами  $\Delta a$ . Заметим, что вычисленные  $\Delta a$ , как правило, лучше совпадают с наиболее надежными экспериментальными величинами. В качестве примера можно привести графическое изображение изменения параметров решеток для системы  $\text{Au} - \text{Pd}$  (рисунок). Как видно из этого рисунка, вычисленные  $\Delta a$  удовлетворительно совпадают с наиболее точными измерениями параметров решеток [18], чем данными, полученными ранее [28].

Возможно, по этой причине для некоторых систем имеет место не совсем удовлетворительное совпадение между  $\Delta a_{\text{выч.}}$  и  $\Delta a_{\text{экср.}}$

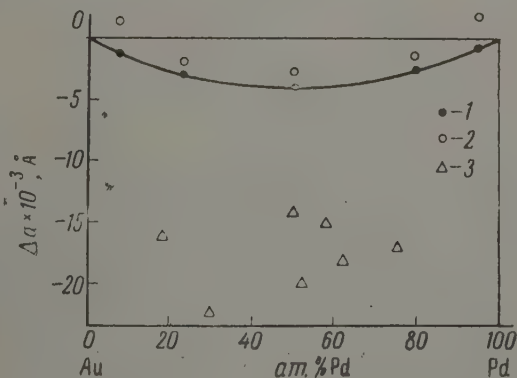
Анализ данных таблицы показывает, что знак и величина  $\Delta a$  значительно зависят от числа электронов связи  $f$  компонентов и констант  $c$ ,  $c_1$ ,  $c_2$ , численное значение которых позволяет учитывать влияние типа решеток. В меньшей степени сказывается на  $\Delta a$  влияние эффекта электрон-

Система $A_1-A_2$	$f_1$	$f_2$	Атомные доли пер- вого ком- понента	Тип структуры тв. раств.	$\sigma_{\text{эксп.}}$ , А	$\Delta\sigma_{\text{эксп.}}$ , $\times 10^{-2}$ , А	$\Delta\sigma_{\text{выч.}}$ , $\times 10^{-2}$ , А	Литера- тура
Ag—Pd	7	8	1 0,943 0,471 0,191 0	Гранецентр. кубич.	4,0773 4,0647 3,9701 3,9143 3,8809	0 -1,4 -3,3 -4,1 0	0 -1,0 -4,0 -2,4 0	[18]
Au—Pd	7	8	1 0,785 0,500 0,199 0	То же	4,0700 4,0273 3,9730 3,9163 3,8809	0 -2,0 -2,5 -2,2 0	0 -2,6 -3,6 -2,4 0	[18]
Au—Pt	7	8	1 0,8989 0,5911 0,3476 0,0999 0	»	4,0700 4,0529 4,0040 3,9661 3,9299 3,9151	0 -1,4 -2,7 -2,8 -0,7 0	0 -1,4 -4,1 -3,7 -1,2 0	[19]
Ag—Pt	7	8	1 0,90 0,70 0,20 0,095 0	»	4,079 4,050 4,013 3,933 3,924 3,914	0 -12 -16 -14 -6 0	0 -2 -4 -3 -2 0	[20]
Cu—Pd	7	8	1 0,852 0,501 0,407 0,113 0	»	3,608 3,656 3,759 3,781 3,854 3,884	0 +7 +13 +9 +1 0	0 +0,3 +0,7 +0,5 +0,3 0	[21]
Cu—Ni	7	8	0 0,188 0,283 0,381 0,480 0,600 0,840 0,910 1	»	3,517 <sub>5</sub> 3,531 3,539 <sub>5</sub> 3,548 3,555 <sub>5</sub> 3,565 3,586 <sub>5</sub> 3,593 3,608	0 -3,5 -3,6 -4,0 -5,4 -6,8 -7,0 -6,8 0	0 -2,3 -3,0 -3,5 -4,0 -3,7 -2,2 -1,3 0	[22]
Mo—W	6	6	0 0,176 0,268 0,665 1	Простр. центр. кубич.	3,1583 3,1551 3,1540 3,1460 3,1401	0 0,0 +0,4 -0,2 0	0 0 0 0 0	[23]
Ni—Al	8	3	1 0,83 0,78 0,73 0	Гранецентр. кубич.	3,519 3,546 3,557 3,569 4,042	0 -62 -77 -91 0	0 -63 -79 -94 0	[24]
Cu—Al	7	3	1 0,921 0,870 0,832 0	То же	3,608 3,631 3,643 3,650 4,042	0 -11 -22 -31 0	0 -23 -36 -46 0	[24]
Ag—Al	7	3	1 0,81 0	»	4,078 4,056 4,042	0 -16 0	0 -38 0	[24]

Продолжение

Система $A_1-A_2$	$f_1$	$f_2$	Атомные доли пер- вого ком- понента	Тип структуры тв. раств.	$a_{\text{эксп.}}$ Å	$\Delta a_{\text{эксп.}}$ $\times 10^{-3}$ , Å	$\Delta a_{\text{выч.}}$ $\times 10^{-3}$ , Å	Литера- тура А
u—Fe	7	8	1	Гранецентр. кубич.	4,0706	0	0	[25]
			0,8433		4,0280	+147,0	+105,6	
			0,7182		3,9884	+258,8	+191,2	
			0,6161	Простр. центр. кубич.	3,9518	+345,7	+262,1	
			0,0058		2,8634	-4,3	-4,9	
			0		2,8607	0	0	
i—Cr	8	6	1	Гранецентр. кубич.	3,5143	0	0	[26]
			0,9008		4,5255	+74,2	+71,2	
			0,7957		3,5394	+154,9	+147,4	
			0,7012	Прост. центр. кубич.	3,5498	+225,4	+216,9	
			0,6246		3,5607	+285,0	+273,8	
			0,0798		2,8720	-57,4	-60,6	
e—V	8	5	0,0520	Прост. центр. кубич.	2,8733	-38,4	-39,6	[27]
			0,0266		2,8768	-18,8	-20,3	
			0		2,8787	0	0	
			1	Прост. центр. кубич.	2,860	0	0	
			0,856		2,865	-21	-14	
			0,735		2,88	-28	-23	
			0,595		2,88	-53	-30	
			0,515		2,90	-47	-32	
			0,454		2,905	-53	-32	
			0,343		2,925	-53	-30	
			0,185		2,955	-52	-22	
			0		3,04	0	0	

ого отталкивания  $F$ . Как правило, величины  $F^{1/2}$  компонентов любого сплава незначительно отличаются друг от друга. Это справедливо и для случая, когда один из компонентов имеет большой, а другой — малый порядковый номер.



1 — вычисление по формуле (6), 2 — эксперимент по Штенцелю и Виртсу [18], 3 — эксперимент по Хольгерсону и Зедштрему [28]

Из данных таблицы видно, что для твердых растворов, имеющих одинаковую с обоими компонентами кристаллическую структуру, отрицательное отклонение  $\Delta a$  растет с увеличением разности  $\Delta f = f_1 - f_2$ . Например, для систем Ag — Pd, Au — Pt, Cu — Ni,  $\Delta f = 1$ , и максимальное



отклонение  $\Delta a$  для них составляет  $7,0 \cdot 10^{-3}$  Å. В случае системы Cu — Al и Ag — Al разность  $\Delta f$  уже увеличивается до четырех, поэтому наблюдается резкий рост  $\Delta a$ . В частности, для Cu — Al при  $p \sim 0,17$ ,  $\Delta a = -46,0 \cdot 10^{-3}$  Å. Еще более сильное сжатие решетки имеет место в системе Ni — Al, для которой  $\Delta f = 5$ ; при той же концентрации  $p = 0,17$ ,  $\Delta a = -63,0 \cdot 10^{-3}$  Å, а с повышением  $p$  до 0,27 сжатие решетки усиливается и  $\Delta a = -94,0 \cdot 10^{-3}$  Å. Сильное сжатие решетки имеет место и для Fe — V [27], поскольку величина  $\Delta f$  этой системы также больше ( $\Delta f = 3$ ).

Вышеприведенный анализ уравнения (8) показал, что изменение параметров решеток при  $f_1 = f_2$  для твердых растворов, имеющих одинаковую с обоими компонентами кристаллическую структуру, строго следует закону аддитивности, и  $\Delta a$  тождественно равно нулю. К такому типу твердых растворов относятся, например, Mo — W [23], Pt — Ir [29], Pt — Rh [29], Sb — Bi [30] (для Mo и W  $f = 6$ ; для Pt, Ir, Rh,  $f = 8$ ; для Sb и Bi  $f = 3$ ), для которых экспериментально доказано линейное изменение параметров решеток от состава.

Системы Ag — Au и Cu — Au, все компоненты которых имеют такое же одинаковое число электронов связи ( $f = 7$ ), должны были бы следовать закону аддитивности. Однако определение с большей точностью параметров решеток твердых растворов Ag — Au показало, что параметры отклоняются, хотя и весьма незначительно, к более низким значениям от линии, отвечающей закону аддитивности [31]. Для системы Cu — Au установлен наоборот, небольшое положительное отклонение значений найденных параметров от правила Вегарда [32]. Такое несоответствие между вычисленными и экспериментальными величинами  $\Delta a$  является не совсем понятным. Возможно, что оно связано с наличием искажения типа решетки сплавов, благодаря которому нарушается необходимое условие аддитивности:  $c = c_1 = c_2$  [см. уравнение (8)].

В самом деле, отрицательное отклонение значений найденных параметров от правила Вегарда в случае системы Ag — Au некоторые авторы [33] связывают с наличием в этой системе упорядочения ближнего порядка, установленное ими рентгенографическим методом. Искажение типа решетки в системе Cu — Au доказано рентгенографически переходом кубической гранецентрированной в тетрагональную решетку [34].

## Выводы

1. Сделана попытка объяснить при помощи представлений об электронном газе характер изменения параметров решеток неограниченных и ограниченных твердых растворов от их состава.
2. На основании указанных представлений получено уравнение, позволяющее определить знак и порядок отклонения параметров решеток твердых растворов от правила Вегарда.
3. Показано, что знак и величина отклонения параметров решеток твердых растворов от закона аддитивности находятся в функциональной зависимости от электронных структур атомов компонентов сплава также от различия в кристаллических структурах твердых растворов их компонентов.
4. Полученное уравнение позволило определить ход параметров решеток большого числа твердых растворов от их состава, причем результаты подсчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Э. С. Саркисов, Докл. АН СССР, 58, 1337, 1947.
2. Э. С. Саркисов, Докл. АН СССР, 58, 1645, 1947.
3. Э. С. Саркисов, Докл. АН СССР, 60, 371, 1948.
4. Э. С. Саркисов, Докл. АН СССР, 62, 231, 1948.
5. Э. С. Саркисов, Ж. физ. химии 24, 487, 1950.
6. Э. С. Саркисов, Ж. физ. химии 25, 624, 1951.
7. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела (под редакцией Г. С. Жданова), Изд. ТТЛ, М.—Л., 1949, стр. 21.
8. M. Magat, Nuovo cimento, Supplemento, No. 4, 416, 1953.
9. B. W. Mott, Research, No. 5, 238, 1953.
10. W. H. Zachariassen, Acta crystallogr., 5, 660, 664, 1952.
11. А. Ф. Капустинский, Ж. неорганич. химии 1, 82, 1956.
12. А. Ф. Капустинский, Кристаллография, 1, 382, 1956.
13. E. L. Feinberg, Phys. Z. Sowjetunion, 8, 407, 1935.
14. E. R. Jette, Trans. Amer. Inst. Min. a. Met. Engns (AIME), 111, 75, 1934.
15. A. L. Sutton a. W. Hume-Rothery, Philos. Mag., 46, 1295, 1955.
16. L. Vegard, Z. Phys. 5, 17, 1921.
17. G. Fournet, J. phys. et radium, 14, 374, 1953.
18. W. Stenzel u. J. Weerts, Festschrift Siebert, Hanau, 283, 1931.
19. W. Stenzel u. J. Weerts, Festschrift Siebert, Hanau, 300, 1931.
20. C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. Phys., 6, 458, 1930.
21. J. O. Linde, Ann. Phys., 15, 249, 1932.
22. W. G. Burgers u. J. C. M. Bazart, Z. Kristallogr. 75, 155, 1930.
23. E. Van Arkel, Z. Kristallogr. 67, 235, 1928.
24. A. Westgren u. A. Almin, Z. phys. Chem., B5, 14, 1929.
25. E. R. Jette, W. L. Bruner a. F. Foote, Trans. AIME, 111, 354, 1934.
26. E. R. Jette, V. H. Nordstrom, B. Queneau, a. F. Foote, Trans. AIME, 111, 361, 1934.
27. F. Wever u. W. Jellinghaus, Mitt. Kais.—Wilh.—Inst. Eisenforsch., Dusseld., 12, 317, 1930.
28. S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. Phys., 75, 143, 1924.
29. J. Weerts, Z. Metallkunde, 24, 138, 1932.
30. W. F. Ehret a. M. B. Abramson, J. Amer. Chem. Soc., 56, 385, 1934.
31. G. Sachs u. J. Weerts, Z. Phys., 60, 484, 1930.
32. A. E. van Arkel u. J. Basart, Z. Kristallogr. 68, 475, 1928.
33. N. Norman, B. Warren, J. Appl. Phys, 22, 483, 1951.
34. G. D. Preston, J. Inst. Metals. London, 46, 477, 1931.

# THE CHANGE IN THE LATTICE PARAMETERS OF SOLID SOLUTIONS WITH THE COMPOSITION AND THE VEGARD RULE

*E. S. Sarkisov (Moscow)*

## Summary

The dependence of lattice parameters of solid solutions on their composition has been examined in the light of an electron gas. The equation derived by the author allows one to determine the sign and order of deviation from additivity of the lattice parameters of solid solutions.

О ПОВЕРХНОСТНОМ НАТЯЖЕНИИ ГЕРМАНИЯ, КРЕМНИЯ  
И АЛМАЗА

Б. В. Белогуров

Одним из важных, но не имеющих еще полного решения вопросов теории твердого тела является вопрос о поверхностном натяжении. Несмотря на большую работу, сделанную в этой области, до сих пор существует много неясностей и расхождений.

Сравнительные данные различных теоретических и эмпирических формул, предложенных для вычисления поверхностного натяжения, даны в статье Л. Л. Кунина [1], в которой указывается на основные недостатки различных теорий. В этой же статье [1] указывается, что все предложенные теории могут быть разделены на две группы. Одна группа считает, что определяющую роль в величине поверхностного натяжения играет избыточная потенциальная энергия наружных атомов, в то время как другая утверждает, что основную и решающую роль в величине поверхностного натяжения играет кинетическая энергия электронов. В обоих случаях речь идет о поверхностном натяжении металлов.

Нам представляется, что выделение металлов в отдельную группу от других твердых тел и создание теории, которая этим делением уже заранее осуждена на ограниченность, является методически не оправданным. Деление же имеющихся теорий на две указанные выше группы является в определенной мере искусственным.

Я. И. Френкель [2] еще в 1928 г. показал при помощи закона о вириале, что теплота сублимации, определяемая силами сцепления на один атом, должна быть приблизительно равна  $\frac{3}{5}$  работы выхода электрона при фотоэлектронной эмиссии. Этот результат находится в согласии с опытом.

На основании этого можно утверждать, что такие формулы для поверхностного натяжения, как приведенная в [1] формула (7):

$$\sigma = \frac{Q_{\text{исп}}}{2V^{2/3}N^{1/3}}, \text{ и формула (12), } \sigma = 444,5 \frac{\phi}{R^2} - 110,$$

в которых  $Q_{\text{исп}}$  — теплота испарения,  $V$  — атомный объем,  $\phi$  — работа выхода электрона и  $R$  — радиус атома, выражают поверхностное натяжение  $\sigma$  не с различных, а с одной и той же точки зрения.

Термодинамика в своих наиболее общих уравнениях не делает никакого различия между металлами и неметаллическими телами. Поэтому в теории прежде всего необходимо получить выражение для поверхностного натяжения через термодинамические величины, а затем уже учитывать специфичность металлического состояния (если, конечно, в этом обнаружится необходимость). К числу таких термодинамических формул следует отнести, например, приведенную выше формулу (7) из [1]. Однако, хотя она и содержит только термодинамические величины, но дает в подавляющем большинстве случаев значительные отклонения от эксперимента. Причиной этого, естественно, является то, что она не учитывает всех величин, ответственных за поверхностное натяжение.

В такой стадии наших знаний могут оказать помощь эмпирические соотношения, дающие приемлемые результаты.

В вопрос о зависимости поверхностного натяжения от термодинамических величин некоторую ясность, как нам кажется, может внести предлагаемая нами эмпирическая формула:

$$\sigma = \frac{1}{2\kappa} \left( \frac{V}{N} \right)^{1/2} (\alpha\theta)^{1/2} \quad (1)$$

которой  $\kappa$  — сжимаемость,  $\alpha$  — линейный коэффициент теплового расширения и  $\theta$  — характеристическая температура Дебая.

Не меньший интерес представляет другой вариант формулы (1), который можно получить при помощи уравнения Грюнайзена:

$$C_v = \frac{3\alpha V}{\gamma\kappa} \quad (2)$$

термодинамического соотношения:

$$C_v = C_p - \frac{9\alpha^2 VT}{\kappa}, \quad (3)$$

где  $C_p$  и  $C_v$  — теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме,  $\theta$  — температура и  $\gamma$  — параметр Грюнайзена [5].

#### Сравнение вычисленных значений $\sigma$ с литературными данными

Вещество	$\sigma$ по формуле (1), эрг/см <sup>2</sup>	$\sigma$ по формуле (5), эрг/см <sup>2</sup>	$\sigma$ по литературным данным, эрг/см <sup>2</sup>
Литий	104	430	
Натрий	130	184	206,4 [1]; 236 [6]; 220 [4]; 222 [8]
Калий	78	101,5	411,5 [6]; 200 [1]; 411,5 [8]
Медь	1120	1110	1178 [6]; 1103 [7]; 1120 [8]
Серебро	823	845	858 [6]; 910 [4]; 923 [7]; 800 [8]
Золото	1190	980	612—1018 [6]; 1128 [7, 8]; 1120 [4]
Магний	452	547	552 [6]
Кальций	358	367	358 [6]
Цинк	702	722	707,5 [6]; 750 [4]; 754 [7]; 772 [8]
Кадмий	546	538	546 [6]; 546 [8]; 590 [4]; 628 [7]
Алюминий	940	853	914 [1]; 840 [8]; 520 [6, 7]
Индий	340	340	
Таллий	436	382	436 [6]; 401 [7]; 357—496 [8]
Титан	965	1550	
Олово	613	533	531 [7]; 525 [4]; 480 [6]; 527 [1]; 539,8 [8]
Свинец	362	355	394,2 [8]; 424,5 [6]; 444 [7]
Ниобий	1020	—	
Сурьма	298	—	274 [6]; 350 [4, 8]; 368 [7]
Тантал	1070	1270	
Висмут	215	360	364 [6]; 375 [1, 7]; 394 [4]; 388 [8]
Вольфрам	1455	1430	
Молибден	1460	2270	
Железо	1170	1260	1210 [1]; 936 [8]; 581 [6]
Кобальт	1420	1560	
Никель	1440	1500	1350 [6]
Родий	1730	—	
Палладий	1320	1270	1350 [4]
Иридий	1930	1320	
Платина	1560	1530	1350 [4]; 1819 [8]
Селен	394	243	105,5 [6]; 105,3 [7]; 92,5 [8]
Германий	—	1060	—
Кремний	—	1250	—
Алмаз	—	3760	—

Решив уравнение (2) относительно  $V/\kappa$

$$\frac{V}{\kappa} = \gamma \frac{C_v}{3\alpha}, \quad (4)$$

заменив  $C_v$  на  $C_p$  при помощи уравнения (3) и производя подстановку в (1), будем иметь

$$\sigma = \frac{1}{6} \gamma \frac{C_p}{V^{1/2} N^{1/2}} \left( \frac{\theta}{\alpha} \right)^{1/2} - \frac{3}{2} \gamma \left( \frac{V}{N} \right)^{1/2} \frac{T}{\kappa} \alpha^{1/2} \theta^{1/2}. \quad (5)$$

В этом варианте наглядно вскрывается зависимость  $\sigma$  от температуры  $T$ .

В таблице даны величины  $\sigma$ , вычисленные по формуле (1) (столбец 2) и по формуле (5) \* (столбец 3), в сравнении с данными опыта.

Сравнение показывает, что формула (5) дает лучшие результаты, чем формула (1). Это можно объяснить более точными табличными данными использованными при ее применении (тепловые константы измеряются с большей точностью, чем упругие и, в особенности, сжимаемость  $\kappa$ ).

Обращает на себя внимание, что формулы одинаково пригодны ко всем элементам, независимо от занимаемого ими места в периодической таблице Менделеева. Существенные расхождения наблюдаются лишь в единичных случаях.

В настоящее время усиленно изучаются различные свойства полупроводниковых материалов, к которым в первую очередь относятся германий и кремний. В литературе мы не встречали данных о поверхностном натяжении этих элементов, и получение ориентировочных чисел для них представляет большой интерес. Эти числа могут быть получены при помощи предлагаемых формул. Так как формула (5) дает лучшие результаты, то ее следует отдать предпочтение.

Некоторое затруднение вызывает отсутствие значений параметра Грюнайзена  $\gamma$  для этих элементов. Однако его можно избежать, воспользовавшись найденной нами [3] формулой:

$$\gamma = \frac{1 + \mu}{1 - \mu}, \quad (6)$$

определяя  $\gamma$  по известным значениям коэффициента Пуассона  $\mu$ .

Принимая за наиболее достоверные значения  $\mu$  для германия  $\mu = 0,3$ , для кремния  $\mu = 0,27$  и для алмаза  $\mu = 0,25$ , получаем по формуле (6) значения параметра Грюнайзена: германий  $\gamma = 1,94$ , кремний  $\gamma = 1,7$  и алмаз  $\gamma = 1,67$ . Все другие данные имеются в литературе. Используя их, получаем величины поверхностного натяжения: германий  $1060 \text{ эрг/см}$ , кремний  $1250$  и алмаз  $3760 \text{ эрг/см}^2$ . Большое значение  $\sigma$  у алмаза, значительно превосходящее все другие, находится в соответствии с неоднократно высказываемой точкой зрения, что высокая твердость алмаза есть следствие большой величины его поверхностного натяжения. Вместе с тем следует отметить, что вообще между твердостью и поверхностным натяжением нет прямой пропорциональности — зависимость оказывается более сложной.

### Выводы

1. Предложены эмпирические формулы для поверхностного натяжения элементов, не содержащие произвольных коэффициентов и дающие вполне приемлемые величины для большинства элементов.

2. Установлены ориентировочные данные о поверхностном натяжении германия, кремния и алмаза, отсутствовавшие в литературе.

Поступила  
27.V.1958

\* Вычислено без второго члена.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Куни н, Докл. АН СССР, 79, 93, 1951.
2. J. Frenkel, Z. Physik, 49, 31, 1928.
3. Б. В. Белогуров, Тр. Каспийского им. Кирова высшего военно-морского училища, № 3, 1958.
4. Энциклопедия металлофизики, т. 1, ч. 1, 217, 1937.
5. F. Grüneisen, Handb. d. Physik., 10, 1, 1926.
6. М. А. Филянд, Е. И. Семенова, Свойства редких элементов, 1952.
7. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, 1952.
8. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, 1951.

## SURFACE TENSION OF GERMANIUM, SILICON AND DIAMOND

*B. V. Belogurov (Baku)*

## S u m m a r y

Empirical formulas have been proposed for the surface tension of solids. The formulas do not contain arbitrary coefficients and give quite satisfactory results for a large number of elements. Tentative values have been obtained for the surface tensions of germanium, silicon and diamond, heretofore not to be found in the literature.

# РАСПАД ИОНОВ $\text{CO}^+$ И $\text{CO}_2^+$ ПРИ СОУДАРЕНИЯХ С АТОМАМИ НЕОНА И ГЕЛИЯ

В. К. Потапов

Известно, что заряженные частицы с энергией в несколько keV, проходя через газ, распадаются без заметного изменения начальной скорости, что приводит к появлению на шкале масс «дробных пиков» [1, 2]. Исследования процессов распада показали, что «дробные пики» вызваны однократными соударениями заряженных частиц с атомами или молекулами газа [3—7]. В работах [5, 6] указывалось, что на подобные процессы влияет энергия ионизирующих электронов, приводящих к образованию исходных ионов.

Представляло интерес сопоставление сечений распада ионов  $\text{CO}^+$ , полученных двумя путями: ионизацией окиси углерода и двуокиси углерода электронами в ионном источнике масс-спектрометра.

В работе [5] были определены сечения распада иона  $\text{CO}^+$  при его соударении с молекулами воздуха в анализаторе масс-спектрометра МС-1. Было найдено, что сечение распада иона  $\text{CO}^+$  с энергией 2500 eV из  $\text{CO}_2$  в 2,8 раза больше сечения распада иона  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}$ .

Другой процесс распада иона  $\text{CO}^+$  по схеме  $\text{CO}^+ \rightarrow \text{O}^+ + \text{C}$  не мог быть исследован в тех же условиях из-за наложения дробных пиков из масс-спектра  $\text{CO}_2$  друг на друга. Целью настоящей работы было исследование зависимостей сечений распада ионов  $\text{CO}^+$  разного происхождения от их кинетической энергии и получение спектра распада иона  $\text{CO}^+$ .

## Экспериментальная часть

Измерения проводились на двойном масс-спектрометре, позволяющем регистрировать процессы распада без наложения их друг на друга [8]. В табл. 1 и 2 приведены относительные сечения распада ионов  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$  при соударениях их с атомами неона. Из табл. 1 видно, что сечение распада иона  $\text{CO}^+$ , полученного из  $\text{CO}_2$  ионизацией электронами с энергией 76 eV, больше сечения распада иона  $\text{CO}^+$  при энергии электронов 70 eV. Указанные значения энергии электронов были выбраны так, чтобы избытки энергии электронов, идущей на ионизацию  $\text{CO}$  и ионизацию с диссоциацией  $\text{CO}_2$ , были одинаковы. Практически такая же разница сечений наблюдалась при одной и той же энергии ионизирующих электронов. Это различие, как видно из табл. 1, растет с уменьшением энергии иона  $\text{CO}^+$  от 2700 до

Таблица 1

Процесс	$E_u=1800 \text{ eV}$		$E_u=2200 \text{ eV}$		$E_u=2700 \text{ eV}$	
	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
$\text{CO}^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{C}^+ + \text{O} + \text{Ne}$	1,0	1,75	1,62	2,25	2,25	2,87
$\text{CO}^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{O}^+ + \text{C} + \text{Ne}$	0,1	0,2	0,23	0,37	0,39	0,54
Отношение сечений $\sigma_{\text{C}^+}(\text{CO}_2)/\sigma_{\text{C}^+}(\text{CO})$	1,75		1,40		1,27	

1800 eV. При этом относительное сечение распада иона  $\text{CO}^+$  с образованием  $\text{C}^+$  больше сечения распада иона  $\text{CO}^+$  с образованием  $\text{O}^+$ , что, как указывалось в [5], связано с различным сродством к электрону атомов углерода и кислорода. Однако для иона  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}_2$  отношение сечений распада с образованием  $\text{C}^+$  и  $\text{O}^+$  несколько меньше. Качественно подобные результаты были получены для распада ионов  $\text{CO}^+$  при соударении их с атомами гелия. Сечения распада получались несколько выше.

Тот факт, что сечение распада иона  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}_2$  больше сечения распада  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}$ , видимо, связан с тем, что осколочные ионы  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}_2$  более сильно возбуждены. Это предположение до известной степени согласуется с начальными участками кривых ионизации иона  $\text{CO}^+$  двух происхождений, которые указывают на возбуждение у иона  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}_2$  дополнительных уравнений по сравнению с молекулярным ионом  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}$  [9].

В табл. 2 приведен спектр распада ионов  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$  из  $\text{CO}_2$ , обладающих энергией 1650 eV. Наиболее вероятным является процесс  $\text{CO}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{CO}^+ + \text{O} + \text{Ne}$ . Интересно отметить, что в процессе  $\text{CO}_2^+ + \text{Ne} \rightarrow \text{C}^+ + 2\text{O} + \text{Ne}$  (ион  $\text{C}^+$  образуется с заметной кинетической энергией по сравнению с остальными процессами распада).

Автор выражает глубокую благодарность Н. Н. Туницкому за ценные советы и постоянный интерес к работе и большую признательность С. Е. Куприянову за предоставленную возможность выполнить эксперименты на двойной масс-спектрометрической установке.

### Выводы

1. Возбуждение осколочных ионов  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}_2^+$  не исчезает за время  $10^{-6}$  сек. при отсутствии соударений.
2. Рост отношения сечений  $\sigma_{\text{C}^+(\text{CO}_2)}/\sigma_{\text{O}^+(\text{CO})}$  с уменьшением кинетической энергии иона  $\text{CO}^+$  свидетельствует о том, что процесс распада иона  $\text{CO}^+$  из  $\text{CO}_2$  имеет меньший порог кинетической энергии.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступила  
25.VI.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Mattauch, H. Lichtbau, Phys. Z. 40, 16, 1939.
2. A. Henglein, Z. Naturforsch. 7A, 165, 1952.
3. Я. М. Колотыркин, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, Докл. АН СССР, 92, 1193, 1953.
4. Н. Н. Туницкий, Р. М. Смирнова, М. В. Тихомиров, Докл. АН СССР, 101, 1083, 1955.
5. С. Е. Куприянов, М. В. Тихомиров, В. К. Потапов, ЖЭТФ, 569, 1956.
6. С. Е. Куприянов, В. К. Потапов, 33, 311, 1957.
7. C. E. Melton, G. F. Wells, 27, 1132, 1957.
8. Н. Туницкий, М. В. Тихомиров, С. Е. Куприянов, В. М. Колотыркин, М. В. Гурьев и В. К. Потапов, Проблемы физ. химии, № 1, 1958.
9. J. D. Morrison, J. Chem. Phys., 22, 1249, 1954.

### DISINTEGRATION OF $\text{CO}^+$ AND $\text{CO}_2^+$ IONS ON COLLISION WITH NEON] AND HELIUM ATOMS

V. K. Potapov (Moscow)

### Summary

In this study the spectra have been obtained of  $\text{CO}^+$  and  $\text{CO}_2^+$  ion disintegration caused by collision with atoms of noble gases. The dependence of the disintegration cross section of  $\text{CO}^+$  ions from  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  upon the kinetic energy of the initial ions has been investigated. It has been shown that the disintegration cross section of  $\text{CO}^+$  ions from  $\text{CO}_2$  is greater than that of  $\text{CO}^+$  from  $\text{CO}$  and that the disintegration reaction of  $\text{CO}^+$  from  $\text{CO}_2$  should have a lower kinetic energy threshold.

## ОБ АНИЗОТРОПИИ СКОРОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ

### 1. АНИЗОТРОПИЯ СКОРОСТИ ДЕГИДРАТАЦИИ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

*В. В. Болдырев и Ю. А. Захаров*

В настоящее время известны многочисленные экспериментальные данные о зависимости скорости различных процессов, протекающих внутри кристалла и на его поверхности, от кристаллографической ориентации грани или направления в кристалле, по которому идет процесс. Так, скорость диффузии и самодиффузии в монокристаллах некоторых металлов различна в различных кристаллографических направлениях [1, 2]. Различные грани кристалла оказываются неравноценными по скорости испарения [3, 4], растворения [5, 6], каталитической активности [7, 8] и способности адсорбировать на поверхности кристалла молекулы газа [9].

Зависимость скорости от кристаллографической ориентации наблюдалась также и при некоторых топохимических реакциях. Установлено, что скорость окисления металлических монокристаллов на различных гранях различна [9—14]. То же самое было обнаружено для процессов фотохимического распада галогенидов кадмия [15, 16] и термического разложения кристаллов кальцита и пирита [17]. Этим данным соответствуют и экспериментальные исследования по изучению формы зародышей и скорости их образования в начальной стадии окисления металлов [18—21] и термического разложения твердых веществ [22, 23]. Согласно результатам этих исследований число и направление роста зародышей продукта, за счет образования и роста которых обычно происходит развитие топохимических реакций, различны на разных гранях кристалла.

В связи с этим представляло интерес более глубоко изучить анизотропию скорости термического разложения твердых веществ и попытаться выявить возможные причины ее появления. С этой целью нами была изучена зависимость скорости дегидратации квасцов от кристаллографического направления грани.

### Экспериментальная часть

Для проведения опытов нами были использованы монокристаллы алюмокалиевых квасцов, выращенные из раствора соли марки «ч. д. а.». Выращивание кристаллов производилось медленным охлаждением насыщенного при 38° раствора. Вращение затравки в растворе при выращивании производили при помощи мотора Уоррена со скоростью 60 об/мин. Из выращенных таким образом монокристаллов изготовляли шлифованные на влажном сухие пластинки одинаковых размеров, по ориентированные по разным кристаллографическим направлениям. Толщина пластинок во всех случаях была одинаковой и равной 1,0 мм. Изготовленные образцы сохранялись в эксикаторе над мелкокораздoblенными кристаллами квасцов. Для того чтобы уменьшить возможное влияние на результаты опытов дегидратации на боковых гранях пластинки, их покрывали тонким слоем лака.

Изучение скорости дегидратации производилось на установке, схема которой показана на рис. 1. Пластика квасцов прикреплялась к кварцевой спирали, находящейся в термостатированном реакционном сосуде. Спираль была подвешена на тонкой шелковой нити к стеклянному вороту, притшлифованному к верхней части реакционного сосуда. Разматывая нить удавалось в течение 20—30 сек. вводить образец в нагретое до температуры опыта пространство реакционного сосуда, не нарушая при этом герметичности системы. Во время опыта через реакционный сосуд с постоянной скоростью

л/мин пропускали сухой воздух. Изменение веса регистрировали при помощи проекционного приспособления с точностью до  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Термостатирование реакционного сосуда производилось при помощи тиратронного реле с толуоловым датчиком, которое обеспечивало точность регулировки температуры в пределах  $\pm 0,05^\circ \text{C}$ .

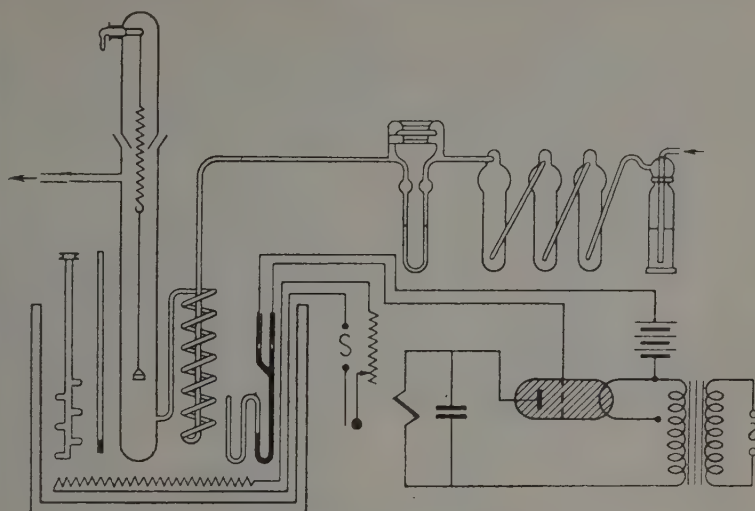


Рис. 1. Схема установки

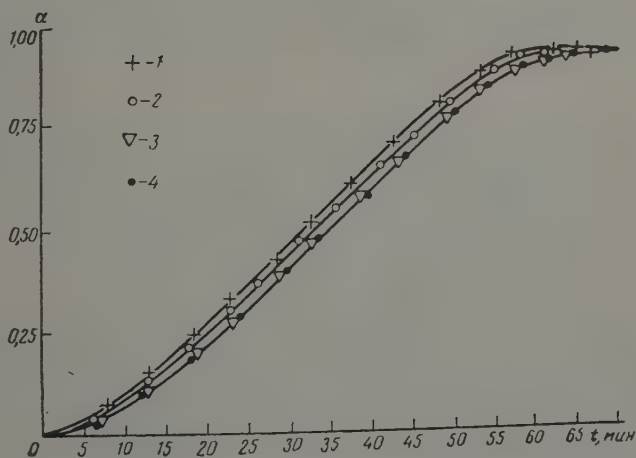


Рис. 2. Дегидратация алюмокалиевых квасцов в токе сухого воздуха при  $50^\circ \text{C}$  на разных гранях: 1 — грань 111; 2 — грань 160; 3, 4 — грань 110 (параллельные опыты)

Изучение скорости дегидратации производили при  $50, 60$  и  $70^\circ \text{C}$ . Во всех случаях после слияния зародышей, образовавшихся в начальной стадии, реакция распространилась от поверхности кристалла вглубь плоским фронтом, параллельным поверхности грани. Это заключение было сделано на основании изучения срезов частично дегидратированных пластинок под микроскопом.

Результаты опытов по изучению скорости дегидратации показаны на рис. 2, 3, 4 в координатах:  $\alpha$  — доля прореагировавшего вещества и  $t$  —



время. Полученные таким образом кинетические кривые имеют вид, типичный для топохимических реакций. Из анализа их расположения может быть сделан вывод, что скорость дегидратации алюмокалиевых квасцов на различных гранях различна. Это различие, хотя и невелико, но хорошо воспроизводится и в три-четыре раза больше ошибки опыта. Кинетический анализ полученных экспериментальных данных проводился по уравнению [24]

$$1 - \alpha = \exp(-kt^n).$$

Это уравнение хорошо описывает полученные нами экспериментальные данные почти на всем протяжении процесса. Значение константы скорости

находили из соотношения  $k = nk^{1/n}$  [25]. Рассчитанные для различных граней значения константы скорости  $k$  и показателя  $n$  приведены в таблице. Так как величина показателя  $n$  была во всех случаях больше единицы, очевидно, что лимитирующей скоростью стадий в условиях проведения

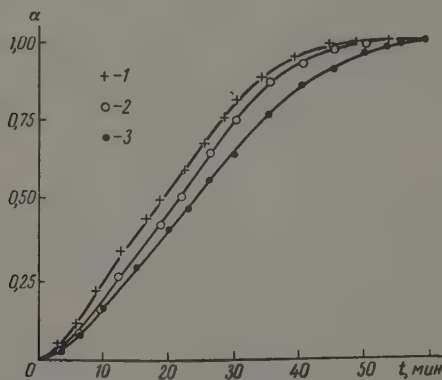


Рис. 3. Дегидратация алюмокалиевых квасцов в токе сухого воздуха при 60° С: 1 — грань 111; 2 — грань 100; 3 — грань 110

опыта была химическая реакция. Из сравнения численных значений констант скорости, сведенных в таблице, следует, что скорость дегидратации алюмокалиевых квасцов максимальна на грани октаэдра (111) и минимальна на грани ромбододекаэдра (110). Грань куба (100) занимает промежуточное положение.

### Обсуждение результатов

Сопоставляя полученные нами значения констант скоростей на различных гранях со строением решетки квасцов, можно наметить связь наших кинетических данных с плотностью заполнения кристаллической решетки квасцов в различных кристаллографических направлениях. Так как дегидратация квасцов — процесс топохимический и происходит в пределах реакционной зоны на границе: исходное вещество — продукт реакции, можно полагать, что скорость реакции должна быть тем больше, чем больше реагирующих молекул приходится на единицу поверхности. Оче-

видно, что при изучении процесса дегидратации следует учитывать степень заполнения каждой грани не всеми частицами, образующими решетку квасцов, а только теми, которые принимают участие в реакции, т. е. молекулами воды.

Согласно [26], в решетке квасцов молекулы воды координируются по шесть вокруг ионов калия и алюминия, образуя октаэдры. Расположение этих октаэдров в кристалле соответствует простой кубической решетке. Но при дегидратации отщепляются не все молекулы воды, а только часть их. Можно полагать, что удаляются молекулы воды, координированные вокруг калия и связанные менее прочно, чем молекулы воды, координированные вокруг алюминия. Поэтому при оценке плотностей заполнения решетки в различных кристаллографических направлениях следует учитывать не все молекулы воды, а только те, которые связаны с ионами калия. Октаэдры молекул воды, координированных вокруг калия, располагаются в кристалле квасцов в порядке, соответствующем кубической гранецентрированной решетке, и поэтому плотность заполнения ими должна быть больше всего на грани октаэдра, иметь среднее значение на грани куба и быть минимальной на грани ромбоэдра.

Нетрудно заметить, что симбатно уменьшению плотности заполнения реагирующими молекулами воды граней в ряду  $(111) > (100) > (110)$  изменяются и значения констант скорости реакции в наших опытах. Таким образом, анизотропия скорости при дегидратации алюмокалиевых квасцов может быть объяснена различием в ретикулярной плотности реагирующих молекул воды в различных кристаллографических направлениях.

Вероятно, в случае веществ, кристаллизующихся не в кубической системе, особенно образующих слоистые решетки, анизотропия скорости должна проявляться еще большей степени, но может быть обусловлена другими факторами. В случае слоистых эшетоков, вероятно, скорость должна зависеть не столько от различия в ретикулярной плотности молекул или атомов, сколько от различия в характере и прочности связи между элементами, образующими решетку в различных кристаллографических направлениях в кристалле. В плоскости слоя связи обычно более прочные. Между слоями же действуют более слабые силы. Поэтому скорость реакции в направлении, перпендикулярном к слою, должна быть меньше, чем параллельно ему. Гедваллом с соавторами [15, 16] показано, что фотоллиз, а также и растворение бромида и йодида кадмия, образующих слоистую решетку, протекают с большей скоростью на грани призмы и торцовых на грани основания. Таким образом для кристаллов со слоистой решеткой наибольшую реакционную способность должны проявлять грани с наименьшей плотностью заполнения. С увеличением плотности заполнения реакционная способность должна уменьшаться.

Для кристаллов, структура которых занимает промежуточное положение между высокосимметричной кубической и слоистыми, очевидно, должно проявляться одновременное действие этих двух факторов. С одной стороны, увеличение плотности частиц на грани повышает скорость за счет увеличения поверхностной концентрации реагирующих частиц, с другой — уменьшение межатомных расстояний при этом укрепляет связи между частицами и поэтому уменьшает скорость. Наложением действия этих двух противоположно направленных факторов, вероятно, можно объяснить характер анизотропии, наблюдавшийся при изучении кинетики термического разложения кристаллов кальцита [27].

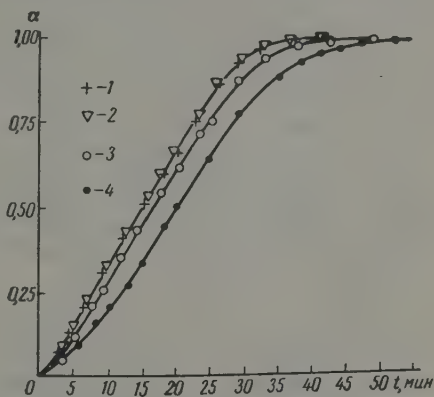


Рис. 4. Дегидратация алюмокалиевых квасцов в токе сухого воздуха при  $70^\circ\text{C}$ : 1, 2 — грань 111 (параллельные опыты); 3 — грань 100; 4 — грань 110

В заключение следует указать, что анизотропия скорости и ее зависимость от указанных выше факторов, по-видимому, будет проявляться не всегда, а только в тех случаях, когда кристаллы выращены в условиях близких к равновесным, и поэтому содержат мало дефектов роста. Кроме этого, необходимо, чтобы твердый продукт реакции не успевал образовывать кристаллическую решетку на границе раздела фаз. В том случае, если образование кристаллической решетки продукта на границе раздела фаз произойдет вследствие ориентационного взаимодействия решетки исходного вещества и продукта реакции, характер анизотропии становится еще более сложным, так как к действию двух названных факторов, влияющих на скорость: степени заполнения грани реагирующими молекулами или атомами и различию в характере и прочности связи между ними в разных кристаллографических направлениях, прибавляется еще действие третьего фактора — каталитическое влияние твердого продукта реакции вследствие различия в параметрах его решетки и решетки исходного вещества, которое должно быть различным на разных гранях. Необходимо также, чтобы при проведении реакции были устранены условия для протекания обратной реакции. В противном случае на анизотропию прямой реакции будет накладываться анизотропия обратной реакции, и характер зависимости скорости от кристаллографического направления в кристалле будет трудно расшифровать.

Полученные нами результаты и приведенные соображения об анизотропии скорости топохимических реакций могут быть использованы для объяснения зависимости скорости термического разложения твердых веществ от габитуса кристаллов. Изменение скорости термического распада кристаллов формиата железа при изменении их габитуса наблюдали В. П. Корненько и М. С. Новаковский [28]. Подобные же результаты были получены нами при изучении скорости дегидратации семиводного сульфата магния и термического разложения перманганата калия. Вероятно, при изменении габитуса в этих кристаллах меняется соотношение между более и менее активными в отношении термического распада гранями, вследствие чего изменяется и скорость термического разложения кристаллов. Более подробно результаты этих опытов будут изложены в другой работе.

### Выводы

1. Установлена анизотропия скорости дегидратации алюмокальциевых квасцов в сухом воздухе при температурах 50, 60 и 70° С.
2. Зависимость скорости дегидратации от кристаллографической ориентации объяснена с учетом плотности заполнения различных кристаллографических плоскостей в решетке квасцов дегидратируемыми молекулами воды.
3. Высказаны предположения о факторах, обуславливающих анизотропию скорости при термическом разложении твердых веществ.

Томский государственный  
университет

Поступила  
4.V. 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Бугаков, Н. Брежнева, Ж. техн. физ., 2, 435, 1935.
2. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948, стр. 309—314.
3. G. Aminoff, Z. Kristallogr., A65, 632, 1927; A61, 373, 1925.
4. E. Rideal, P. Wiggins, Proc. Roy. Soc., A210, 291, 1952.
5. W. Buch, H. Leidheiser, J. Elektrochem., 104, 474, 1957.
6. H. Engell, Arch. Eisenhüttenwesen, 26, 393, 1955.
7. А. В. Шехтер и И. И. Третьяков, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», 1955, стр. 349—374.
8. С. З. Рогинский и И. И. Третьяков, Докл. АН СССР, 100, 1955.
9. Т. Родин, Сб. «Катализ. Исследование гетерогенных процессов», ИЛ, 1956, стр. 45—131.

10. A. Gwathmey, A. Benton, J. Chem. Phys., 8, 431, 1940; J. Phys. Chem., 46, 969, 1949.
11. J. Benard, J. Talbot, C. R., 222, 796, 1946.
12. B. Lustman, R. Mehl, Trans. Amer. Soc. Inst. Mining. Met. Engrs, 143, 1, 1941.
13. J. Paidassi, Bül. Soc. chilena quim, 7, 1, 14, 1955; РЖХим, 11264, 1957.
14. K. Carlsen, Acta metallurgia, 5, 58, 1957.
15. J. A. Hedvall, Angew. Chem., 54, 506, 1941.
16. J. A. Hedvall, P. Wallgren, S. Manasan, Trans. Faraday Soc., 36, 697, 1940.
17. J. A. Hedvall, R. Hedin, Chemie, 56, 45, 1943.
18. J. Bardolle, J. Benard, C. R., 239, 706, 1954.
19. J. Bardolle, Rev. metallurgie, 51, 853, 1954.
20. J. Bardolle, J. chim. phys., 53, 639, 1957.
21. Mc Mullan, E. Gulbransen, J. chim. phys., 53, 643, 1956.
22. W. Garner, I. Pike, J. Chem. Soc., 1565, 1937.
23. G. Acock, W. Garner, J. Milsted, H. Willavoys, Proc. Roy. Soc., A189, 508, 1947.
24. Б. В. Ерофеев, Докл. АН СССР, 52, 515, 1946; Изв. АН БССР, № 4, 137, 1950.
25. Г. В. Сакович, Уч. зап. Томского ун-та, 26, 103, 1955.
26. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических соединений, ГТТИ, М., 1950.
27. К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений, Изд-во АН СССР, 1951.
28. В. П. Корниенко и М. С. Новаковский, Научн. зап. Харьковск. гос. ун-та, 30, 278, 1950.

---

# ON ANISOTROPY IN THE RATE OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF SOLIDS. I. ANISOTROPY IN THE RATE OF DEHYDRATION OF POTASH ALUM

*V. V. Boldyrev and Yu. A. Zakharov (Tomsk)*

## Summary

Anisotropy has been revealed in the rate of dehydration of potash alum in dry air at 50, 60 and 70° C. The dependence of the rate of dehydration upon the crystallographic orientation has been explained on accounting for the density of filling of the various crystallographic planes in the alum lattice by the water molecules subject to dehydration.

Assumptions have been presented concerning the factors responsible for the anisotropic rate of thermal decomposition of solids.

---



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЧИСЛА ПЕРЕНОСА СИСТЕМЫ  
 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 

С. Ф. Пальгуев и З. С. Волченкова

Нами было установлено [1], что в системе  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  в интервале концентраций от 0 до 50 мол. %  $\text{ZrO}_2$  при  $1550^\circ\text{C}$  образуется непрерывный ряд твердых растворов с кристаллической решеткой типа  $\text{CaF}_2$ . Было показано, что эта решетка является дефектной с пустотами в местах  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{O}^{2-}$ , распределенными статистически. Это в свою очередь может обусловить ионную проводимость [2].

Было установлено также, что при содержании 20—25 мол. %  $\text{ZrO}_2$  имеет место минимум линейной усадки образцов при спекании, а при 10—20 мол. %  $\text{ZrO}_2$  — максимум интенсивности окраски. В этом же интервале составов наблюдаются колебания числа частиц в элементарной ячейке кристаллической решетки твердого раствора. Все эти обстоятельства должны несомненно сказаться на электропроводности.

В связи с этим представляло большой интерес исследовать электропроводность и числа переноса данной системы.

## Экспериментальная часть

**Методика.** Образцы для измерения электропроводности готовили из чистых оксидов. Двухокись циркония, по данным спектрального анализа, содержала порядка 0,01% Mg, 0,001% Si и по 0,0001% Mn, Cu и Y. Двухокись церия соответственно содержала до 0,5% Pr, по 0,1% La и Gd, 0,01% Mg, по 0,005% Si и Er, по 0,001% Al, Y, Sn и Ho и незначительные следы Nd и Eu.

Способ приготовления образцов подробно описан в нашей работе по изучению структуры данной системы [1]. Прокаленные при  $1200^\circ\text{C}$  окислы тонко размалывали (~200 меш.). Смеси готовили путем тщательного растирания в агатовой ступке в течение по расчету окислов. Образцы прессовали при давлении около 4000 кг/см<sup>2</sup> в виде таблеток диаметром 1,2 см и толщиной 0,2—0,4 см. Спекание производили в воздухе, медленно поднимая температуру до  $1550^\circ$ . При  $1550 \pm 20^\circ$  выдерживали в течение времени, необходимого для достижения равновесия структурных составляющих в данных условиях.

Состав спеченных образцов контролировали химическим анализом; в пределах ошибки результаты анализа совпадали с исходным составом.

Торцы таблеток шлифовали и на них наносили слой серебряной пасты. После медленного нагрева до  $750^\circ$  и постепенного охлаждения получали на торцах контактный слой серебра.

Измерения электропроводности производили на установке, описанной в нашей работе [3]. Она состояла из моста переменного тока с электронным осциллографом (ЭО-4) в качестве индикатора нуля, устройства для закрепления образцов и печи с термостатом, которую можно было надвигать на образец.

К посеребренным торцам образцов прижимали платиновые дисковые электроды при помощи платиновых проволок их присоединяли к измерительной схеме. Измерения проводили на переменном токе частотой 1000 гц (от звукового генератора ЗГ-10).

Питание печи с терморегулятором типа ЭПД-12 производили от сети переменного тока через трансформатор. Температуру измеряли платино-платинородиевой термпарой, спай которой помещали в непосредственной близости от образца, и поддерживали постоянной в пределах  $1-2^\circ$ .

Установка позволяла измерять сопротивление твердых образцов в широком интервале сопротивлений (от  $10^{-1}$  до  $10^8 \Omega$ ) и температур (от комнатной до  $1200^\circ$ ). Точность измерений зависела от измеряемого сопротивления и была порядка 5% (до  $10^5 \Omega$ ) около 10% (выше  $10^6 \Omega$ ).



## Обсуждение результатов

Электропроводность исследованных образцов в интервале 500—1000° резко возрастает с ростом температуры и удовлетворительно описывается уравнением

$$\sigma = Ae^{-\Delta E/2kT}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — удельная электропроводность;  $A$  и  $\Delta E$  — константы;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — абсолютная температура.

Если нанести полученные данные на график в координатах  $\lg \sigma$  —  $1/T$ , то получаются практически прямые линии, обычно с незначительным изломом в интервале между 700 и 800°. На рис. 1 в качестве примера даны температурные зависимости электропроводности трех образцов различного состава.

Для образцов всех составов рассчитаны энергии активации электропроводности в электрон-вольтах. На рис. 2 представлены изотерма электропроводности при 1000° и кривая изменения энергии активации электропроводности с составом для участков 800—1000° С.

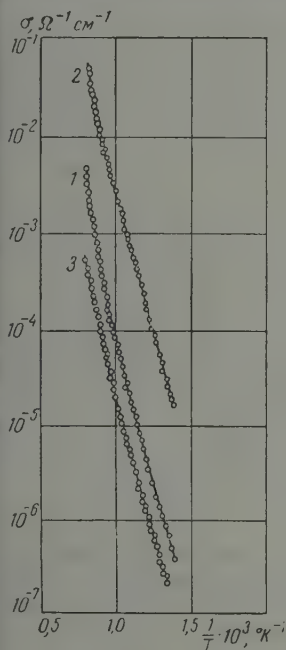


Рис. 1

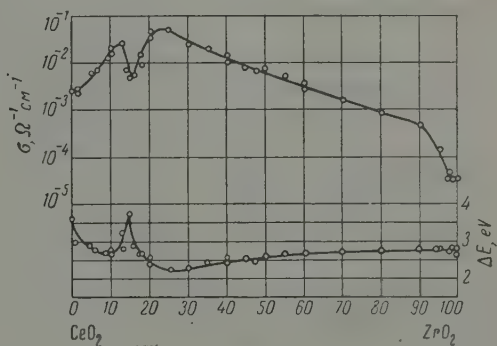


Рис. 2

Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности образцов состава: 1 — 15 мол. %  $\text{ZrO}_2$  + 85 мол. %  $\text{CeO}_2$ ; 2 — 25 мол. %  $\text{ZrO}_2$  + 75 мол. %  $\text{CeO}_2$  и 3 — 90 мол. %  $\text{ZrO}_2$  + 10 мол. %  $\text{CeO}_2$

Рис. 2. Зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) при 1000° С и энергии активации  $\Delta E$  (800—1000° С) в системе  $\text{ZrO}_2$  —  $\text{CeO}_2$  от состава, выраженного в мол. %

Из рисунка видно, что кривые имеют экстремальный ход.

При увеличении содержания  $\text{ZrO}_2$  электропроводность довольно быстро растет и при 12,5 мол. %  $\text{ZrO}_2$  достигает максимума. Затем она резко падает до минимума при 15 мол. %  $\text{ZrO}_2$ , снова растет и достигает наибольшей величины при 20—25 мол. %  $\text{ZrO}_2$ . До содержания в образцах 90 мол. %  $\text{ZrO}_2$  их электропроводность монотонно уменьшается, затем более или менее быстро снижается до электропроводности чистой двуокиси циркония.

Изменение энергии активации электропроводности с составом согласуется с ходом электропроводности [4]: максимумам электропроводности соответствуют минимумы энергии активации, и минимуму электропроводности — резкий максимум. Затем энергия активации медленно возрастает. Такой ход изотерм электропроводности и изменения энергии активации

в зависимости от состава наблюдался на образцах нескольких партий приготовления.

Максимумы и минимум электропроводности (рис. 3) обладают свойствами сингулярных точек, так как положение их не смещается по координате состава при изменении температуры.

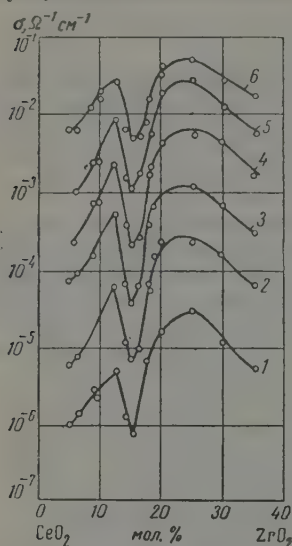
Отмеченные ранее [1] в данной системе экстремальные точки (минимум усадки при спекании, колебания в числе частиц элементарной ячейки твердого раствора  $ZrO_2$  в  $CeO_2$ ) оказываются непосредственно связанными с электропроводностью. Максимум электропроводности приходится на составы, имеющие минимальную усадку и уже значительно нарушенную кристаллическую решетку.

При содержании  $ZrO_2$  выше 90 мол. % образуется твердый раствор  $CeO_2$  в  $ZrO_2$ , имеющий решетку моноклинной  $ZrO_2$  [1]. Изменение кристаллической структуры сильно сказывается на электропроводности: у образцов, содержащих выше 90 мол. %  $ZrO_2$ , она резко падает.

Чтобы определить природу носителей тока были измерены числа переноса ионов. Измерения проводили следующим образом. Три окисные пластинки диаметром 2,0 см толщиной 0,3—0,4 см, приготовленные как обычно, служили катодом и анодом в среднем отделении. Их зажимали между платиновыми электродами и проводили электролиз при  $1000^\circ C$ .

Количество протекшего электричества определяли при помощи медного кулонометра. Сила тока была порядка 0,3 А при давлении напряжения на ячейке 15—25 В. Числа переноса рассчитывали по изменению в весе анолита и католита, которые взвешивали вместе с электродами. При расчетах подвижность ионов церия и циркония считали одинаковой. Результаты измерений приведены в таблице.

Рис. 3. Изотермы электропроводности в интервале составов от 5 до 35 мол. %  $ZrO_2$ : 1— $500^\circ$ ; 2— $600^\circ$ ; 3— $700^\circ$ ; 4— $800^\circ$ ; 5— $900^\circ$ ; 6— $1000^\circ C$



Как следует из таблицы, электропроводность в системе  $CeO_2$ — $ZrO_2$  практически нацело электронная. Доля ионной проводимости весьма незначительная.

Таким образом, мы можем констатировать, что в системе  $CeO_2$ — $ZrO_2$  образуется ряд полупроводников различного состава. Электропроводность их при этом изменяется в пределах четырех порядков.

Максимум энергии активации и соответствующий ему минимум электропроводности при содержании 15 мол. %  $ZrO_2$  в твердом растворе  $ZrO_2$  в  $CeO_2$ , казалось, могли бы быть объяснены образованием химического соединения ( $0,85 CeO_2 \cdot 0,15 ZrO_2$ ). Однако на рентгенограммах образцов такого состава никаких дополнительных линий не обнаружено [1]. Было снято еще несколько рентгенограмм образцов, близких по составу к  $0,85 CeO_2 \cdot 0,15 ZrO_2$ . Но и они не дали никаких новых данных. Рассчитан

Числа переноса в системе  $CeO_2$ — $ZrO_2$  при  $1000^\circ$

Состав, мол. %:		$n_k \cdot 10^3$ (суммарное)	$n_a$
$CeO_2$	$ZrO_2$		
85,0	15,0	5,5	$\sim 10^{-2}$
80,0	20,0	1,8	$\sim 10^{-4}$
75,0	25,0	0,7	$\sim 10^{-4}$
50,0	50,0	0,8	$\sim 10^{-4}$
30,0	70,0	1,3	$\sim 10^{-3}$
10,0	90,0	1,7	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$

ые параметры решетки хорошо укладывались на прямую, приведенную в нашей работе [1].

Херман [5] объясняет подобный экстремальный ход энергии активации оптических переходов в сплавах германия с кремнием паложением друг на друга близких по структуре проводящих полос. При этом изменение ширины запрещенных полос (определяющих величину энергии активации) в зависимости от состава может иметь экстремальный ход. Возможно, что подобное объяснение применимо и в нашем случае.

Экстремальный ход электропроводности и энергии активации электропроводности определяются полупроводниковыми свойствами твердого раствора  $\text{ZrO}_2$  в  $\text{CeO}_2$ , что подтверждается и результатами измерений чисел переноса. Из таблицы видно, что доля ионной проводимости не увеличивается, а несколько уменьшается при возрастании общей электропроводности. Поэтому электролитическая проводимость входит в общую электропроводность как постоянная составляющая, не оказывающая существенного влияния на ее величину.

### Выводы

1. Измерена температурная зависимость электропроводности образцов различных составов системы  $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$  и рассчитаны энергии активации электропроводности.

2. Изотермы электропроводности и изменение энергии активации электропроводности с составом имеют экстремальный ход. Высказано предположение о причине этого явления.

3. Измерены числа переноса ионов при  $1000^\circ\text{C}$  в твердых образцах различного состава системы  $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$ . Найдено, что при всех составах в данной системе электропроводность практически целиком электронная. Доля ионной проводимости не превышает 1%.

Уральский институт  
электрохимии

Поступила  
21.VI.1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Ф. Пальгуйев, С. И. Алямовский, Э. С. Волченкова, Ж. неорганич. химии, 4, 2571, 1959.
2. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1957, стр. 19.
3. С. Ф. Пальгуйев и Э. С. Волченкова, Тр. Ин-та химии Уральск. фил. АН СССР, вып. 2, 183, 1958.
4. F. Hund und R. Mezger, Z. phys. Chem., 201, 268, 1952.
5. F. Herman, Phys. Rev., 95, 847, 1954.

### THE ELECTROCONDUCTIVITY AND TRANSFERENCE NUMBERS OF THE SYSTEM $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$

*S. F. Pal'guev and Z. S. Volchenkova (Sverdlovsk)*

#### Summary

The temperature dependence of the conductivity and transference numbers of solid specimens of the system  $\text{CeO}_2\text{—ZrO}_2$  has been determined. The conductivity isotherms and the activation energy curves are of an extremal nature, owing to the semi-conductor properties of solid solutions of this system.

From transference number measurements it has been found that the conductivity of this system at  $1000^\circ$  is almost entirely electronic, the ionic fraction not exceeding 1%.

## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

### ВОЗМОЖНОСТИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА В ИЗУЧЕНИИ ТЕРМОДИНАМИКИ ИСПАРЕНИЯ \*

Л. Е. Левина

Основным достоинством масс-спектрометрического метода изучения термодинамики испарения является его способность учитывать молекулярную структуру пара. Все прочие методы, рассматривая пары как однокомпонентную среду, в ряде случаев приводят к искаженному значению термохимических констант, ибо в результате распада, химического взаимодействия и полимеризации молекул при сублимации или испарении как у химически сложных, так и у простых веществ может иметь место сложная структура пара. Так, например, масс-спектрометрически была установлена сложная структура пара галлоидных соединений меди с основной компонентой  $\text{Cu}_2\text{G}_3$  (Г — галлоид) [1], для которых другими способами были найдены резко заниженные значения энтропии испарения. В парах углерода были обнаружены нейтральные молекулы, содержащие от 1 до 5 атомов [2], в парах германия — от 1 до 4 атомов, в парах кремния — до 5 атомов [3].

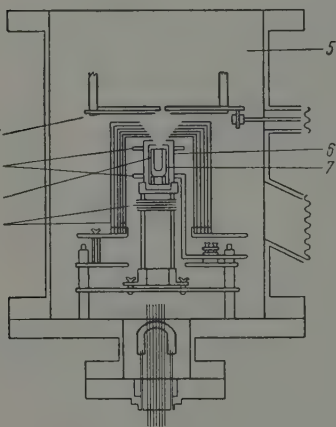


Рис. 1

Состав паров, кроме того, может быть не постоянен для одного и того же вещества в зависимости от характера протекающего процесса (восстановительный, окислительный или нейтральный) или от времени протекания реакции. Так, было найдено, что летучесть  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии металлического алюминия в 100 раз превосходит летучесть чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Масс-спектрометрически удалось установить, что это определяется образованием  $\text{Al}_2\text{O}$  как основной компоненты пара [4]. При испарении окиси бария наблюдалось изменение парциального давления бария со временем за счет восстановления окиси загрязнителями [5].

Отличительной особенностью масс-спектрометрической аппаратуры, предназначенной для изучения структуры паров твердых веществ, является наличие в ионном источнике с электронной бомбардировкой испарителя, обеспечивающего возможность изучения продуктов испарения или сублимации в равновесном состоянии при их молекулярном истечении. Молекулярный режим истечения обеспечивает возможность проведения количественных измерений.

Испаритель представляет собой кнудсеновскую ячейку с отверстием для проникновения паров, причем общая поверхность испарения должна в 100—200 раз превышать площадь этого отверстия. Если испаряющиеся образцы не обладают необычайно низким коэффициентом аккомодации, внутри кнудсеновской ячейки при таких условиях устанавливается истинно равновесное испарение.

Если речь идет об изучении паров труднолетучих веществ при температурах, достигающих  $2000^\circ\text{K}$ , особенно серьезной становится проблема исключения фоновых отсчетов. Эта проблема решается обычно применением тепловых экранов и подвижных затворов, прекращающих доступ исследуемого вещества в источник, прогревом источника, коллимированием электронного и молекулярного пучков и т. п.

\* Доложено 28 мая 1958 г. на Совещании по применению масс-спектрометрии в исследовании полупроводников и материалов полупроводниковой техники.



В качестве примера можно рассмотреть устройство испарителя в упомянутой уже ранее работе [4]. Кнудсеновская ячейка оформлена здесь в виде двух тиглей, расположенных один над другим (рис. 1). Матерпалы для изготовления тиглей должны подбираться в зависимости от свойств анализируемого вещества. Внешний тигель 6, служащий нагревателем, изготавливается из тугоплавких металлов — тантала или вольфрама; внутренний 7, непосредственно содержащий исследуемое вещество, — из различного вида керамик ( $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  и т. д.). Разогрев ячейки ведется бомбардировкой танталового тигля электронами высокой энергии от катода 2. Температура определяется пирометром через специальные окошки. В некоторых случаях для той же цели применяются термпары.

Для защиты ионного источника от нагрева вокруг испарителя располагаются тепловые экраны 4. Однако, естественно, они не исключают полностью фоновых отсчетов. Для учета фона предусматривается подвижной сальфонный затвор 1. Переменением щели затвора можно прекращать или возобновлять доступ испаряемого вещества в источник 5. Здесь, по-видимому, можно с успехом применить модуляцию молекулярного луча путем непрерывного перемещения затвора, предложенную ранее В. Л. Тальрозе для целей азотового анализа.

Итак, исследуемое вещество загружается в тигель, испаряется, пары подвергаются ионизации, и снимается масс-спектр.

Однако снять масс-спектр еще не означает получить представление о молекулярной структуре пара, ибо наряду с процессами прямой ионизации могут идти процессы ассоциации. Для того чтобы идентифицировать масс-спектр, т. е. определить, какого рода нейтральным образованиям обязаны своим происхождением те или иные ионы, оказывается необходимым тщательное изучение различных зависимостей ионных токов. Чаще всего прибегают к изучению хода кривых ионизации, т. е. зависимости интенсивности ионных токов от энергии производящих ионизацию электронов.

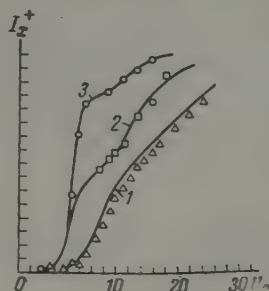


Рис. 2. Кривая  $I$  характеризует образование ионов  $BaO^+$

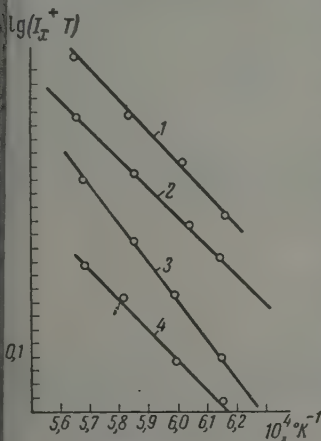


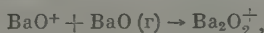
Рис. 3. Кривая 1 соответствует токам  $Ba^+$ , кривая 3 — токам  $Ba_2O^+$

характеристики 2  $BaO^+$ . На самом деле в обоих случаях ход температурных зависимостей примерно одинаков. Следовательно, имеет место какая-то иная реакция.

Исследование внутримолекулярных связей может быть произведено определением энергии отрыва по точно измеренному потенциалу появления ионов. Потенциал появления складывается из 1) энергии разрыва химической связи; 2) потенциала ионизации образовавшегося осколка молекулы; 3) кинетической энергии и энергии возбуждения всех образовавшихся осколков. Комбинируя масс-спектрометрические данные с данными, полученными термохимическим и спектроскопическим методами, можно определить энергию разрыва химической связи, т. е. энергию диссоциации. Однако здесь следует отметить, что получение точных значений упомянутых выше составляющих связано с серьезными трудностями.

Сравнение потенциалов появления (наименьшая энергия электронов, при которой происходит образование ионов данного вида) с известными потенциалами ионизации позволяет судить о происходящем процессе. Изломы на кривых ионизации говорят о возникновении новых процессов, приводящих к образованию ионов данного вида. В качестве примера можно рассмотреть кривые ионизации окиси бария (рис. 2). Низкий потенциал появления ионов говорит о наличии процесса прямой ионизации. Первая, начальная часть кривых 2 и 3  $Ba^+$  связана с ионизацией свободного бария, вторая — с диссоциативной ионизацией  $BaO$ . Различие в ходе кривых 3 и 2, снятых одновременно, определяется, как уже упоминалось, увеличением парциального давления бария со временем [5].

О происхождении ионов иногда можно судить по ходу температурных характеристик (рис. 3). Так, если бы при ионизации паров окиси бария ионы  $Ba_2O_2^+$  образовывались из газообразного  $BaO$  по реакции



то пик ионов  $Ba_2O_2^+$  должен был бы расти как квадрат пика  $BaO^+$ , а наклон температурной характеристики 4  $Ba_2O_2^+$  — вдвое превышать наклон



Количественное определение потенциала появления связано с необходимостью учета следующих обстоятельств.

На кривых ионизации  $I^+ = f(U_e)$  (энергия электронов измеряется приложенным ионизирующим напряжением, т. е. напряжением, ускоряющим электроны) вблизи порога ионизации наблюдаются большие хвосты, препятствующие точному определению потенциала появления. Наличие этих хвостов вызывается тепловым разбросом электронов по энергиям и отличием их истинной энергии от ионизирующего напряжения за счет следующих факторов: 1) влияния пространственного заряда; 2) контактной разности потенциалов между электродами электронной пушки; 3) влияния на энергию электронов вытягивающего ионы поля; 4) наличия вторичных процессов.

Пути устранения нелинейности в ходе кривых ионизации сводятся к следующему. Влияние вытягивающего ионы поля исключается пульсацией вытягивающего ионизирующего напряжений с попеременным их включением. Поправка на пространственный заряд определяется измерением кажущегося потенциала ионизации в зависимости от электронного тока и экстраполяцией.

Влияние контактной разности потенциалов и теплового разброса электронов энергиям исключается применением метода Фока, согласно которому производится измерение ионных токов при двух разных потенциалах на электроде, тормозящем электроны. Разница в ионных токах при этом равна ионному току, созданному пучком электронов, моноэнергетическим в пределах изменения потенциала на тормозящем электроде.

Шкала электронных энергий может также калиброваться снятием кривой эффективности ионизации для одного из инертных газов, изученных спектроскопически.

Помимо трудности масс-спектрометрического определения точного значения потенциала появления особо следует отметить сложность правильного учета всех видов возбуждения образовавшихся ионов.

Часто удобнее и проще бывает определить значения термохимических констант, исходя из известных парциальных давлений компонент пары. Определение абсолютных значений парциальных давлений компонент может быть произведено путем калибровки системы по эталону, обычно по серебру или золоту. Наблюдаемые ионные токи эталона ( $A_g$ ) в совокупности с известной температурной зависимостью упругости его паров, непосредственно дают меру ионного тока на единицу давления  $k$ .

С учетом соотношения поперечных сечений ионизации  $\sigma$  и чувствительности  $S$  регистрирующей части масс-спектрометра (обычно применяются электронные умножители) к ионам разной массы, по измеряемым токам  $I$  ионов изотопа  $i$  с известным содержанием  $\tau$  можно определить давление  $P_x$  интересующей нас компоненты пара  $x$  в области испарения по формуле

$$P_x = \frac{1}{\tau_i k} \left( \frac{\sigma(Ag)}{\sigma(x)} \right) \left( \frac{T(x)}{T(Ag)} \right) \left( \frac{S(Ag^+)}{S(x^+)} \right) I_{x,i}^+,$$

где  $T$  — абсолютная температура.

Калибровка прибора проверяется сравнением времени, необходимого для полного испарения калибровочного образца, с токами ионов  $Ag^+$  или  $Au^+$ , проинтегрированными за то же время.

Теплоты сублимации могут быть также определены по относительным измерениям при помощи температурных характеристик.

Если ионы образуются электронным ударом нейтральных частиц, то ионный ток

$$I^+ = \eta \sigma I^e n_i,$$

где  $n_i$  — концентрация нейтральных частиц в области ионизации;  $l$  — длина свободного пробега электронов,  $I^e$  — электронный ток;  $\sigma$  — поперечное сечение ионизации;  $\eta$  — светосила прибора.

Если, исходя из молекулярно-кинетической теории, учесть связь между  $n_i$  и давлением  $p$ , то получим

$$p = k I^+ T,$$

где  $k$  — константа, содержащая в себе поперечное сечение ионизации и другие факторы. Если считать, что  $k$  не зависит от температуры, то теплоту сублимации  $L$  можно

определять по уравнению Клапейрона

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = \frac{I}{R}$$

и по уравнению ван-Гофа

$$\frac{dp}{p} = \frac{L(T)}{RT^2} dT,$$

где  $p$  — равновесное давление.

Зависимость  $L(T)$  определяется весьма сложным уравнением Кирхгофа. Но в некоторых простейших случаях, в частности, для графита, в исследуемом диапазоне температур  $L$  можно считать постоянным. Тогда из приведенных выше уравнений очевидно, что наклон зависимости  $\ln(I+T) = f(1/T)$  характеризует  $L$ .

Здесь интересно отметить, что по изменению наклона кривых  $\ln(I+T) = f(1/T)$  ниже и выше точки плавления (рис. 4) можно судить о степени полимеризации испаряемого вещества [6]. Определив описанным образом теплоту сублимации испаряемого вещества  $L$  и теплоту испарения  $H$ , можно найти теплоту плавления

$$F = L - H.$$

При испарении мономеров значение  $F$  совпадает со значениями теплот испарения, определяемыми другими способами, например калориметрически. Испарение полимеров требует слияния  $n$  молекул твердого вещества в одну молекулу пара, и, соответственно, полученные масс-спектрометрически значения  $F$  в  $n$  раз превышают значения  $F$ , полученные другими методами.

Поступила  
15.VIII.1958

#### ЛИТЕРАТУРА

- H. M. Rosenstock, J. R. Sites, Walton and R. Baldock, J. Chem. Phys., 23, 2442, 1955.  
W. A. Chupka and M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 22, 1472, 1954.  
R. E. Hönig, J. Chem. Phys., 22, 1610, 1954.  
R. F. Porter, P. Chissel and M. G. Inghram, J. Chem. Phys., 23, 339, 1955.  
M. G. Inghram, W. A. Chupka, R. F. Porter, J. Chem. Phys., 23, 2159, 1959.  
I. Friedman, J. Chem. Phys., 23, 477, 1955.

#### THE POSSIBILITIES OF THE MASS-SPECTROMETRIC METHOD IN STUDIES OF THE THERMODYNAMICS OF VAPORIZATION

L. E. Levina (Moscow)

#### Summary

A review has been made of the works devoted to the mass-spectrometric method of studying the thermodynamics of vaporization. The method allows one to study the structure of vapor under conditions of equilibrium vaporization and to determine from the experimental data the partial pressures of the vapor components and the values of the thermodynamic constants.

The specific features of the apparatus and methods used in such studies have been discussed.

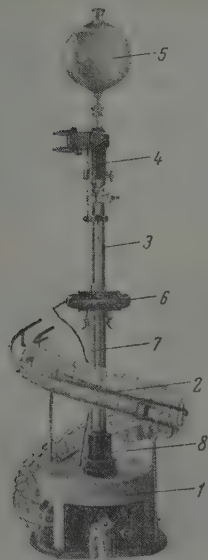
## НОВАЯ МОДЕЛЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОЛЛЕКТОРА

В. Т. Авгуль, В. С. Батруков и К. В. Чмутов

Основными недостатками карусельных [1] и линейных [2, 3] коллекторов являются их громоздкость, необходимость в сетевом питании (что исключает возможность круглосуточного действия) и наличие дополнительных устройств для монтажа хроматографических колонок и резервуаров.

Ниже описывается конструкция коллектора со спиральной кассетой для пустых флаконов, фотоэлектрическим дозирующим устройством и приспособлением для герметического закрывания флаконов с пробками. Прибор имеет автономное питание аккумулятора.

Общий вид прибора представлен на рис. 1. В цоколе 1 расположены электрическая схема, мотор, электромагнит, реле, выталкивающее устройство и механизм подачи пробок к флаконам.



Ниже описывается конструкция коллектора со спиральной кассетой для пустых флаконов, фотоэлектрическим дозирующим устройством и приспособлением для герметического закрывания флаконов с пробками. Прибор имеет автономное питание аккумулятора.

Схема действия пробоотборника приведена на рис. 2. Пустые флаконы устанавливаются в спиральном канале 1 и удерживаются упором 2. В очередной флакон при помощи фотоэлектрического уровнемера 3 и электромагнитного клапана 4 отбирается нужное количество раствора из бюретки 7. Полувитковым шнеком 2 заполненный флакон перемещается на одну позицию. Зашелка 6 освобождает пробку-шарик, падающую на горлышко флакона.

Рис. 1. Общий вид коллектора. 1 — цоколь прибора; 2 — спиральная кассета; 3 — трубчатая колонка; 4 — хроматографическая колонка; 5 — резервуар; 6 — блок уровнемера; 7 — дозирующая бюретка; 8 — электромагнитный клапан

На место перемещенного по спирали опускается очередной флакон. Заполненный и закрытый флакон выталкивается из цоколя прибора прямо на лабораторный стол.

Электрическая схема пробоотборника приведена на рис. 3.

Фотосопротивление ФСК-1 включено на вход усилителя постоянного тока, собранного на двух полупроводниковых триодах П1В и П201. Питание усилителя осуществляется от шестивольтового аккумулятора или от выпрямителя. Потребляемый ток составляет 12 мА при освещении фотосопротивления и 1,5 мА при затемнении. Усиление по току около 50. При освещении фотосопротивления реле *P* включено. Контакты 1 и 2 замкнуты, 2 и 3, 4 и 5, 6 и 7, 8 и 9 — разомкнуты. В момент пересечения луча света мениском жидкости или поплавком реле *P* выключается. Контакты 1 размыкаются, и реле остается выключенным, независимо от освещенности фотосопротивления, до тех пор пока не будут замкнуты контакты 6 и 7. Одновременно с раз

нием контактов 1 и 2 замыкаются контакты 2 и 3, 4 и 5. Контакты 2 и 3 включают катушку электромагнитного клапана. Kontakтами 4 и 5 включается электромотор с реостатом, приводящий в движение шнек для перемещения приемников и контактный кулачок 10. Клапан остается включенным на время прохождения кулачком расстояния от контактов 8 и 9 до контактов 6 и 7. Когда кулачок замкнет контакты 6 и 7, реле включится, так как фотосопротивление в это время освещено. Контакты 2 и 3 выключат электромагнитный клапан. При дальнейшем движении кулачка контакты 6 и 7 разомкнутся, но контакты 1 и 2 оставят реле включенным. Контакты 4 и 5 тоже

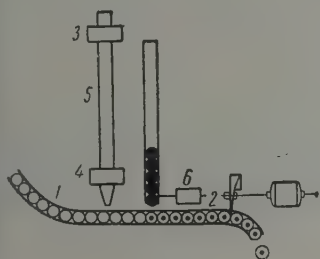


Рис. 2

Рис. 2. Схема действия прибора: 1 — спиральный канал; 2 — упор полувиткового шнека; 3 — уровнемер; 4 — электромагнитный клапан; 5 — бюретка; 6 — защелка

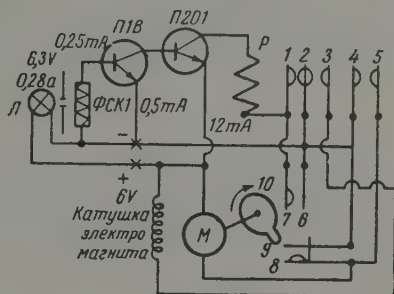


Рис. 3

Рис. 3. Электрическая схема пробоборборника

замыкаются, но мотор будет оставаться включенным параллельными контактами 1 и 9, пока кулачок не разомкнет их. После этого устройство готово к спуску следующей порции раствора в приемник.

Точность отмеривания жидкости лежит в пределах одной капли, что характерно для устройств подобного рода. Она может быть повышена путем суживания сечения трубки в месте помещения фотоэлектрического блока и уменьшения размеров капель. Прибор может работать и без закрывания приемников. Существенным достоинством установки является малая площадь, занимаемая ею на лабораторном столе.

Поступила  
5.VIII.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

- К. В. Чмутов и В. Т. Август, Заводск. лаборатория, № 9, 1957.
- К. В. Чмутов и В. Т. Август, Ж. физ. химии, 31, 1957.
- К. В. Чмутов и В. Т. Август, Ливейный пробоборборник для хроматографического анализа, Передовой научно-технический и производственный опыт, сб. 1, тема 39, № П-58-173/16.

#### A NEW MODEL OF A CHROMATOGRAPHIC COLLECTOR

V. T. Argul', V. S. Batrakov and K. V. Chmutov (Moscow)

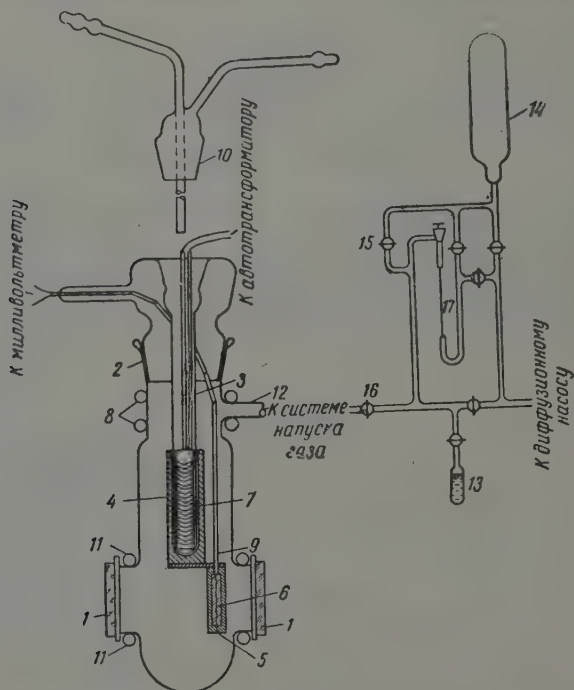
#### Summary

The design of a chromatographic collector has been described with a spiral holder or empty bottles, a photoelectric doser and an appliance for hermetically stoppering the bottles.

# ВАКУУМНАЯ КЮВЕТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В АТМОСФЕРЕ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВ И ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР

*Н. Н. Кастарадзе и В. И. Дыгин*

В последнее время для исследования химических соединений и реакций на поверхности активных наполнителей, адсорбентов и катализаторов все шире начинает применяться метод инфракрасной спектроскопии. Сильное рассеивание инфракрасной радиации исследуемыми в большинстве своем высокодисперсными и пористыми телами устраняется обычно путем смачивания их вазелиновым маслом или четыреххлористым



Кювета для изучения инфракрасных спектров поглощения твердых тел

углеродом. Значительно большие возможности для такого рода исследований дает применение образцов, приготовленных из тонкой фракции порошка, полученной седиментацией порошка из жидкости, и образцов в виде пластинок спрессованных порошков. Такие образцы в меньшей степени рассеивают инфракрасное излучение и позволяют изучать поверхностные соединения в вакууме после проведения химических реакций или откачки образца при повышенных температурах. Существующие типы кювет позволяют исследовать твердые образцы при повышенных температурах без вакуумных условий [1] или в вакуумных условиях [2], но без возможности одновременной съемки спектров реагирующих газов или газообразных продуктов реакции и в полной мере не удовлетворяют всем условиям, необходимым для изучения процессов на поверхности высокодисперсных тел. Для этой цели нами сконструирована кювета (рисунки



которая позволяет исследовать инфракрасные спектры поглощения твердых тел (порошков, пластинок спрессованных порошков и пленок) в интервале температур от 200 до  $-50^{\circ}$  в условиях высокого вакуума  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  мм рт. ст. или в атмосфере различных газов.

Кювета (рисунок) изготовлена из молибденового стекла. Для прохождения инфракрасной радиации в корпусе кюветы имеются два отверстия, закрытые окошками из NaCl. Окошки 1 приклеиваются к корпусу кюветы клеем БФ-2. В верхнюю часть кюветы через шлиф 2 вставляется патрубок 3. На патрубок надевается алюминиевый цилиндр 4, к нижнему основанию которого прикрепляется держатель образца 5, состоящий из скрепленных друг с другом винтами алюминиевых пластин с углублением для образца 6. Весь держатель укрепляется на патрубке благодаря введению стеклянного выступа на патрубке в паз алюминиевого цилиндра. Нагрев образца производится электрическим нагревателем 7, свободно вставляемым и вынимаемым из патрубка 3. Нагреватель изготовлен из нихромовой проволоки, намотанной на фарфоровую трубу. Температура нагревания образца регулируется изменением напряжения на нагревателе при помощи автотрансформатора.

Охлаждение шлифа осуществляется водой от водопровода, циркулирующей через гофрированные латунные трубки 8. Температура образца измеряется термонарой хромель-копелей 9, вставляемой в отверстие в держателе в непосредственной близости от образца. Порошкообразный образец помещается в держатель 6 в виде тонкого слоя между окошками из NaCl или в виде спрессованных дисков. Пленка непосредственно размещается между алюминиевыми пластинками держателя.

Кювета позволяет производить также съемку спектров при низких температурах без опасения запотевания и порчи окошек кюветы. Образец охлаждается при наполнении патрубка кюветы жидким азотом или охлаждающей жидкостью (этиловый спирт). Охлаждающая жидкость подается от термостата через отводы головки 10, вставляемой через шлиф в патрубок. Для предотвращения конденсации на окошках влаги из атмосферы они нагреваются при пропускании подогретой воды через гофрированные латунные трубки 11 на корпусе кюветы. Кювета жестко укрепляется перед целью спектрометра. Откачка кюветы до вакуума  $10^{-6}$  мм рт. ст. производится через отросток 12 диффузионным и масляным насосами.

Кювета одновременно может служить реакционным сосудом и позволяет исследовать изменения в спектре твердых образцов не только при изменении температуры, но и в результате химической реакции вещества образца с различными газами. Давление в кювете паров жидких веществ задается при погружении испарителя с жидкостью 13 в охлаждающую смесь определенной температуры. Дозированное введение газов из баллона 14 производится крапями 15 и 16 через перепускной объем. Непрерывное введение газов в кювету с постоянной скоростью может производиться через капилляр 17 из молибденового стекла. Наиболее рациональным для изучения образцов с малой поверхностью оказалось введение газов из баллона объемом 11 л через капилляр длиной 120 мм и диаметром отверстия  $<0,04$  мм. Спектр выпускаемого в кювету газа или газообразного продукта реакции может быть получен при повороте шлифа 2 и отведении образца 6 в сторону от пучка инфракрасного излучения.

Кювета была применена нами для исследования химических соединений на поверхности адсорбентов и наполнителей и исследования физической адсорбции воды на силикагеле.

Академия наук СССР  
Институт физической химии

Поступила  
15.VI.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никитин, Приборы и техника эксперимента, 1, 116, 1957.
2. R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., 60, 194, 1956.

#### VACUUM CELL FOR STUDYING THE INFRARED ABSORPTION SPECTRA OF SOLIDS OVER A WIDE RANGE OF TEMPERATURES IN ATMOSPHERES OF VARIOUS GASES

N. N. Kaftaradze and V. I. Lygin

(Moscow)

#### Summary

The design of a cell has been proposed for studying the infrared absorption spectra of solids over the temperature range  $200^{\circ}$  to  $-50^{\circ}$  C under vacuum or in atmospheres of various gases.

# СХЕМА ПОТЕНЦИОСТАТА, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕГО ПОСТОЯНСТВО ПОТЕНЦИАЛА ПОЛЯРИЗАЦИИ РАБОЧЕГО ЭЛЕКТРОДА

М. С. Сытин

Известно, что большинство электрохимических реакций протекает при определенном потенциале поляризации. Чаще всего регулирование процесса электролиза проводят вручную. В литературе [1—4] описывается много методов и схем для поддержания постоянства потенциала поляризации электродов электролитических ванн. Многие из них являются хорошими, но очень сложными радиотехническими схемами. Все эти методы можно свести к двум основным типам: простой метод с использованием контактного гальванометра в качестве индикатора и радиотехнические схемы с использованием в качестве индикатора вибропреобразователя с усилителями.

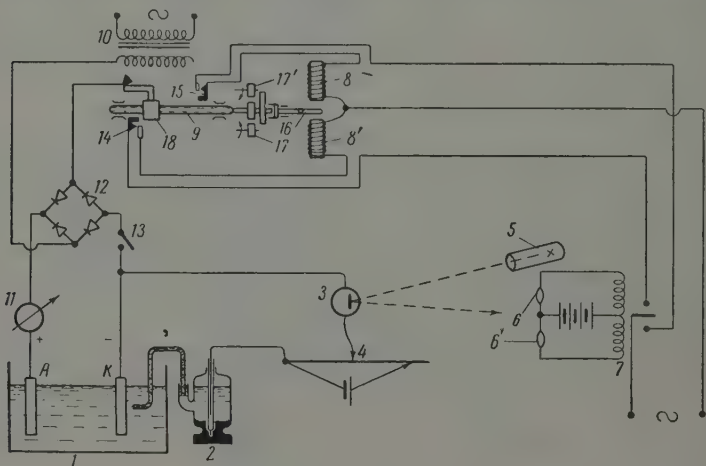


Рис. 1. Схема потенциостата с регулировкой на входе

Первый метод, основанный на применении контактного гальванометра, прост, но он менее чувствителен, чем более сложный метод, требующий применения вибропреобразователя.

Мною описывается схема, которую можно отнести к первому типу методов. Эта схема также проста, а по чувствительности не уступает и даже может превзойти радиотехнические схемы с вибропреобразователями.

На рис. 1 приведена эта схема. Вместо контактного гальванометра или вибропреобразователя в индикаторную цепь включается зеркальный гальванометр. В зависимости от желаемой точности стабилизации в индикаторную цепь включают зеркальный гальванометр требуемой чувствительности ( $10^{-6}$ ,  $10^{-9}$ ,  $10^{-12}$  А).

Пуск и работа потенциостата. В электролитическую ванну погружают рабочие электроды А и К. Рабочую область электрода соединяют электролитическим ключом с каломельным полужэлементом 2 или с другим неполяризуемым электродом сравнения. Теперь при помощи зеркального гальванометра 3 и потенциометра 4 при выключенном рабочем токе компенсируют э.д.с. полученного элемента. После этого замыкают рабочую цепь при помощи ключа 13 и передвигают контакт 1 потенциометра 4 в положение, отвечающее рабочему потенциалу, при котором хотят вести электролиз. При передвижении контакта потенциометра 4 через зеркальный галь-

анометр 3 потечет ток. Зеркальце гальванометра повернется и направит световой зайчик от осветителя 5 на фотосопротивление 6. Через фотосопротивление 6 и поляризованное реле 7 потечет ток, который включит электромагнит 8. Электромагнит 8 притянет рычаг 16, который соединит шкив винта 9 с непрерывно вращающимся шкивом 17. При вращении винта 9 гайка 18 будет перемещаться от контакта 14 по обмотке трансформатора 10, при этом контакт 14 замкнется.

Через электролитическую ванну 1 потечет ток от выпрямителя 12. Этот ток будет поляризовать рабочий электрод до заданного потенциала. Одновременно в цепи зеркального гальванометра 3 ток уменьшится до нуля, а дальнейшее движение гайки 18 по обмотке трансформатора 10 приведет к тому, что потенциал рабочего электрода станет немного больше заданного, и через зеркальный гальванометр 3 потечет ток в противоположном направлении. Зеркальце гальванометра повернется в другую сторону и

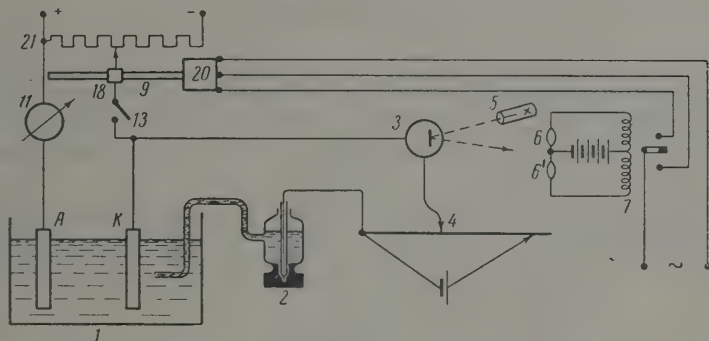


Рис. 2. Схема потенциостата с регулировкой на выходе

направит световой зайчик на второе фотосопротивление 6'. Поляризованное реле 7 включит электромагнит 8 и включит электромагнит 8'. Электромагнит 8' притянет рычаг 16, который соединит шкив винта 9 с непрерывно вращающимся шкивом 17. Теперь гайка 18 будет перемещать контакт трансформатора 10 в сторону уменьшения рабочего тока, а с ним будет уменьшаться потенциал поляризации рабочего электрода заданной величины. Дальнейшее уменьшение потенциала приведет к тому, что через зеркальный гальванометр 3 потечет ток в прямом (первоначальном) направлении. Световой зайчик от зеркальца гальванометра попадет на фотосопротивление 6 и все повторится вновь и т. д.

Применение электромагнитов 8 и 8' и двух непрерывно вращающихся шкивов 17 и 17' от электромотора, который не показан на рисунке, гораздо выгоднее, чем система реверсивным двигателем. Реверсивный двигатель может быстро выйти из строя при частой регулировке. Кроме того, он будет обладать большей инерционностью, чем и работе по данной схеме. Вместо регулирования входной цепи выпрямителя 12 можно осуществить регулирование питания электролитической ванны в лабораторных условиях от потенциометра постоянного тока, как показано на рис. 2.

При применении кремниевых фотоэлементов вместо фотосопротивлений 6 и 6' отпадает потребность в использовании батареи или выпрямителя для питания поляризованного реле 7.

В заключение приношу мою искреннюю благодарность за совет, ценные указания и просмотр рукописи проф. С. В. Горбачеву.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступило  
25.VI.1959

# ЛИТЕРАТУРА

- Эльмор и Сендс, *Электроника в ядерной физике*, М., ИЛ, 1953.  
А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, *Методы исследования процессов электроосаждения металлов*, М., Изд. АН СССР, 1955.  
Наеппу, Reg mond, *Helv. Chim. Acta*, 37, 2067, 1954.  
Делахей, *Новые приборы и методы в электрохимии*, М., ИЛ, 1957.

## DIAGRAM OF A POTENTIOSTAT PROVIDING A CONSTANT POLARIZATION POTENTIAL OF THE WORKING ELECTRODE

M. S. Sytilin (Moscow)  
Summary

The diagram has been described of a potentiostat based on photoresistances and ploying a mirror galvanometer as zero instrument.

## РАСЧЕТ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЯХ ПО ИЗГИБУ ПЛОСКОГО КАТОДА

А. Т. Санжаровский

В гальванических покрытиях при их получении почти всегда возникают внутренние напряжения. Величина внутренних напряжений является весьма важной характеристикой покрытия, так как она определяет сцепляемость покрытия с подслоем, коррозионную стойкость, износостойкость и другие весьма важные, с точки зрения практики, свойства. Несмотря на это, механизм образования внутренних напряжений в процессе электроосаждения до сих пор не раскрыт.

Одним из серьезных препятствий на пути решения этого вопроса является отсутствие надежных и достаточно точных методов исследования внутренних напряжений возникающих в покрытиях. Большинство исследователей [1—6] для измерения напряжений, образующихся в процессе электроосаждения, используют метод гибкого катода, а расчет величины напряжений производят по формуле, предложенной Стонеем [7]:

$$\sigma = \frac{E_1 t^2 h}{3l^2 \Delta t}, \quad (1)$$

где  $E$  — модуль нормальной упругости подслоя;  $\Delta t$  — толщина осадка. Значения остальных величин показаны на рис. 1.

Формула (1) Стонеем выведена из следующих предпосылок. На плоский, гибкий катод с одной его стороны осаждается слой металла толщиной  $\Delta t$  с внутренними напряжениями  $\sigma = E_2 \epsilon_2$ , где  $E_2$  — модуль нормальной упругости осадка,  $\epsilon_2$  — относительное удлинение осадка.

После осаждения осадок старается сжаться. Сила сжатия определится следующим уравнением:

$$P_{\text{сж}} = \sigma F = E_2 \epsilon_2 F,$$

где  $F$  — площадь поперечного сечения осадка.

Сила  $P_{\text{сж}}$  вызывает изгибающий момент

$$M = E_2 \epsilon_2 \frac{l}{2}. \quad (2)$$

Под действием этого момента катодная пластина изогнется. В ней возникнет уравновешивающий момент, равный

$$M = \frac{E_1 I}{\rho}, \quad (3)$$

где  $I$  — момент инерции поперечного сечения катодной пластины;  $\rho$  — радиус кривизны катодной пластины.

Приравняв правые части уравнений (2) и (3) и сделав соответствующие преобразования, получим формулу (1).

В приведенном рассуждении сила  $P_{\text{сж}}$  трактуется как сила постоянная, а между тем сила  $P_{\text{сж}}$  — сила упругая и пропорциональна относительному удлинению осадка. Поскольку при изгибе катодной пластины относительное удлинение осадка уменьшается, то и сила  $P_{\text{сж}}$  также уменьшается. Формула (1) не учитывает изменения величины упругих сил, имеющего место в процессе изгиба, и поэтому не может быть использована для расчета величины напряжений.

Многими исследователями формула, предложенная Стонеем, подвергнута критике, однако предложенные ими формулы также неверны [8—11]. Критика статьи М. Я. Попереки [8] дана в статье Н. Н. Давиденкова [12].

Для вывода уравнения, учитывающего изменение упругих сил и описывающего процессы, происходящие в катодной пластине при осаждении металла с одной ее стороны, рассмотрим рис. 1. Пусть на катодную пластину с толщиной осадка  $x$  откладывается еще осадок толщиной  $\Delta x$ . При изгибе катодной пластины от наложения осадка толщиной  $\Delta x$  уменьшится относительное удлинение не только слоя  $\Delta x$ , но и слоя  $x$  вследствие чего  $\Delta h$  от осаждения слоя  $\Delta x$  будет меньше, чем от осаждения предыдущих слоев. Вышесказанное из условия равновесия и совместности деформации подслоя



осадка опишется следующим уравнением:

$$\Delta M = M_1 - M_2 - M_3; \quad (4)$$

$\Delta M$  — приращение изгибающего момента плоского катода от осаждения слоя  $\Delta x$ ;  $M_1$  — изгибающий момент от осаждения слоя  $\Delta x$ ;  $M_2$  и  $M_3$  — уменьшение изгибающего момента за счет уменьшения относительного удлинения слоя соответственно  $\Delta x$  и  $x$ .

Подставив значения  $\Delta M$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  и  $M_3$  в уравнение (4) и сделав соответствующие преобразования, получим следующее уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{E_1 t^3 \Delta h}{6l^2} + \frac{E_2 \Delta x \Delta h}{l^2} \left( \frac{t^2}{2} + 2tx + 2x^2 \right) + \frac{E_2 \Delta h}{l^2} \left( \frac{t^2 x}{2} + tx^2 + \frac{x^3}{2} \right) = \\ = E_2 \epsilon_2 \Delta x \left( \frac{t}{2} + x \right). \end{aligned} \quad (5)$$

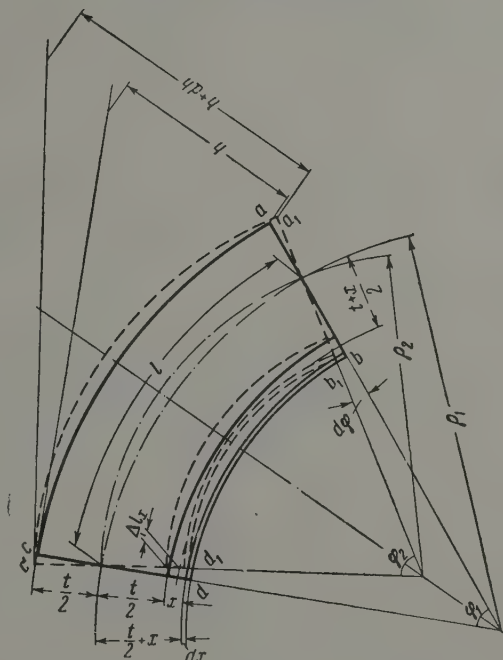


Рис. 1. Схема изгиба плоского катода при осаждении покрытия с напряжениями растяжения

В уравнении (5) переменными величинами являются  $\Delta h$ ,  $x$  и  $\epsilon_2$ . Решим уравнение (5) относительно  $\Delta h$ :

$$\Delta h = \frac{\epsilon_2 l^2 \Delta x \left( \frac{t}{2} + x \right)}{\frac{Et^3}{6E_2} + \frac{t^3}{2} x + tx^2 + \frac{x^3}{2} + \frac{t^2}{2} \Delta x + 2tx \Delta x + 2x^2 \Delta x}. \quad (6)$$

Для определения влияния на  $\Delta h$  изменения упругих сил при изгибе плоского катода примем в уравнении (6)  $\epsilon_2 = \text{const}^*$ .

Анализ уравнения (6) показывает, что с ростом толщины осадка  $x$  знаменатель растет быстрее числителя, а, следовательно,  $\Delta h$  в зависимости от  $x$  изменяется по гиперболическому закону (кривые 1, 3, 4 рис. 2). Однако в случае большого значения первого члена знаменателя уравнения (6) и сравнительно малой толщины катода, чис-

\*  $\epsilon_2 = \text{const}$  полагается в пределах данного опыта, но в разных опытах абсолютная величина  $\epsilon_2$  может быть разной.



литель растет примерно пропорционально знаменателю и  $\Delta h$  остается почти постоянным (кривая 2 рис. 2).

В процессе электроосаждения металла на катоде могут происходить изменения электрохимических условий, в результате будут изменяться и напряжения в осадке вследствие чего  $\Delta h$  также будет изменяться. Уравнение (6) показывает, что при прочих равных условиях интенсивность убывания  $\Delta h$  с увеличением  $\epsilon_2$  в зависимости от  $x$  увеличивается (кривые 1, 2 рис. 2).

В процессе исследования внутренних напряжений в покрытиях методом гибкого катода фиксируется отклонение, обусловленное собственно процессом электрокристаллизации и изменением внутренних сил. Это важное обстоятельство не учитывалось и все отклонение  $\Delta h$  приписывалось обычно электрокристаллизации. Отсюда становится понятным, почему в исследованиях, проводимых с использованием катодов из различных материалов или разной толщины, получались невоспроизводимые результаты. Невоспроизводимость результатов исследователи пытались объяснить растрескиванием осадка, увеличением размера зерна с ростом толщины

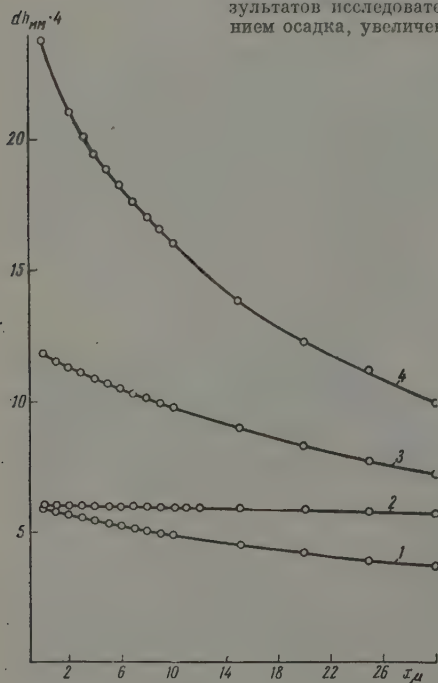


Рис. 2

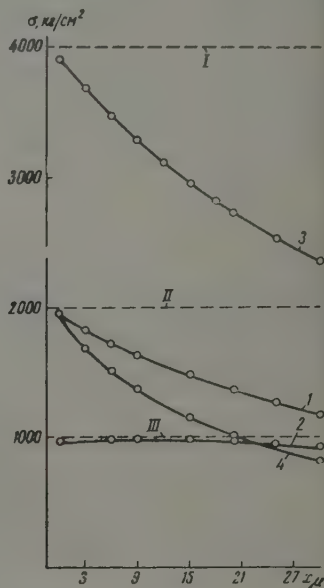


Рис. 3

Рис. 2. Кривые изменения приращения отклонения нижнего конца плоского катода в зависимости от толщины осажденного покрытия с постоянными внутренними напряжениями: 1 — осаждение никеля на медную пластину,  $t = 0,2 \text{ мм}$ ,  $\epsilon_2 = 0,001$ ; 2 — осаждение меди на никелевую пластину,  $t = 0,1 \text{ мм}$ ,  $\epsilon_2 = 0,001$ ; 3 — осаждение никеля на медную пластину,  $t = 0,2 \text{ мм}$ ,  $\epsilon = 0,002$ ; 4 — осаждение никеля на медную пластину,  $t = 0,1 \text{ мм}$ ,  $\epsilon = 0,001$

Рис. 3. Кривые изменения внутренних напряжений в зависимости от толщины покрытия: 1, 2, 3, 4 — напряжения, рассчитанные по кривым рис. 2 и формуле (1); I, II, III — действительные внутренние напряжения

осадка или влиянием подслоя на величину внутренних напряжений [2, 3, 10, 11]. Указанные факторы имеют место, однако влияние их в действительности значительно меньше, чем то, которое им приписывалось.

Для наглядности по кривым, приведенным на рис. 2, и формуле (1) рассчитаны напряжения, которые бы обусловили указанные отклонения катодной пластины\*. Соответствующие кривые приведены на рис. 3. Кривые показывают, что ошибка от

\* Для получения изменения истинных напряжений по сечению осадка при расчете в формулу (1) подставлялись приращения  $h$  и  $\Delta t$  —  $\Delta h$  и  $\Delta x$ .

изменения величины упругих сил в процессе изгиба может изменяться от нескольких процентов (кривая 2) до нескольких десятков процентов (кривые 3, 4) в зависимости от соотношения  $E$ ,  $t$  подслоя и  $E_2$ ,  $e_2$  и  $x$  осадка.

Введя замену  $\sigma = E_2 \varepsilon_2$  и отбросив малые высших порядков в уравнении (5), решим относительно  $\sigma$ :

$$\sigma = \Delta h \frac{E_1 t^3 + E_2 \left( \frac{t^2}{2} \Delta x + \frac{t^2}{2} x + t x^2 \right)}{l^2 \Delta x \left( \frac{t}{2} + x \right)} \quad (7)$$

Уравнение (7) дает величину внутренних напряжений, которая обусловлена только процессом электроосаждения.

Приведенные данные показывают, что оценка напряженного состояния металла относительных единицах, т. е. в миллиметрах отклонения катодной пластины, без учета влияния изменения упругих сил также ошибочна.

В большинстве работ, посвященных исследованию внутренних напряжений в покрытиях, к сожалению, как правило, не приводятся характеристики использованных катодных пластин, поэтому не представляется возможным использовать эти материалы для обобщения.

Поступила  
6.V.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

- К. М. Горбунова, О. С. Попова, Ж. физ. химии, **30**, 269, 1956.  
 А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования процессов электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, М., 1955.  
 Pinner, *Electroplat. a. Metal Finish.*, **9**, 391, 1956.  
 П. Е. Дьяченко и Т. В. Смушкова, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., **4**, 1954.  
 В. А. Кислик, Сб. «Трение и износ в машинах», М., 1946, стр. 11.  
 И. В. Кудрявцева, Внутренние напряжения как резерв прочности в машиностроении, М., 1951.  
 G. Stoney, *Proc. Roy. Soc.*, **82**, 172, 1909.  
 М. Я. Поперка, Заводск. лаборатория, **23**, 6, 1957.  
 Ш. З. Закиров и Ю. Н. Петров, Заводск. лаборатория, **22**, 12, 1957.  
 A. Brenner a. S. Seuderoff, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **42**, 1949.  
 J. Kushner, *Metal Finish.*, № 4, 5, 6, 1958.  
 Н. Н. Давиденков, Заводск. лаборатория, **24**, 12, 1958.

#### CALCULATION OF INTERNAL STRESSES IN GALVANIC COATINGS FROM THE CURVATURE OF A FLAT CATHODE

*A. T. Sanzharovskii (Moscow)*

#### Summary

In using the flexible cathode method for determining the internal stresses of coatings bearing in the process of deposition no account was made of the resilient properties of the forces arising. This led to incorrect interpretation of the experimental data. A formula has been derived for calculating the value of the stress with correction for the change of the resilient forces:

$$\sigma = \Delta h \frac{E_1 t^3 + E_2 \left( \frac{t^2}{2} \Delta x + \frac{t^2}{2} x + t x^2 \right)}{l^2 \Delta x \left( \frac{t}{2} + x \right)}$$

ere

$\Delta h$  — increment of the declination of the lower end of the cathode,  
 $E_1$  and  $E_2$  — the elasticity modulus of the under layer and the deposit layer,  
 $x$  and  $\Delta x$  — the thickness and increment of thickness of the deposit,  
 $t$  — the thickness of the underlayer,  
 $l$  — the length of the cathode plate.

## КРУТИЛЬНО-МАЯТНИКОВЫЙ ВИСКОЗИМЕТР С АВТОМАТИЧЕСКИМ ОТСЧЕТОМ

М. М. Ветюков, С. Н. Школьников, Р. Г. Чувиляев  
и А. Н. Новиков

Крутильно-маятниковый вискозиметр нашел широкое применение для измерения вязкости расплавленных солей [1].

Вискозиметр состоит из тела вращения, висящего на упругой нити. Тело вращения помещается в жидкость, вязкость которой необходимо измерить. Под действием упругости нити и инерции тела вращения, с одной стороны, и сил вязкого трения с другой, маятник совершает затухающие гармонические колебания.

Для расчета вязкости определяют логарифмический декремент затухания:

$$\delta = \frac{\ln A_n - \ln A_k}{k},$$

где  $A_n$  и  $A_k$  — начальная и конечная амплитуды колебаний,  $k$  — число колебаний в этом интервале амплитуд.

Логарифмический декремент затухания обычно измеряют методом трубы и шкалы или фотографической записью. В первом случае требуется непрерывное непосредственное участие исследователя в эксперименте, второй сопряжен с затратами времени на обработку данных.

Описываемое устройство (рисунок) позволяет автоматически получать величины  $A_n$ ,  $A_k$  и  $k$ . Оно состоит из осветителя (на рисунке не показан), зеркала 1 и алюминиевого диска 2, укрепленных на подвесной системе вискозиметра, шкалы с фотосопропротивлениями и электрической схемы управления и счета.

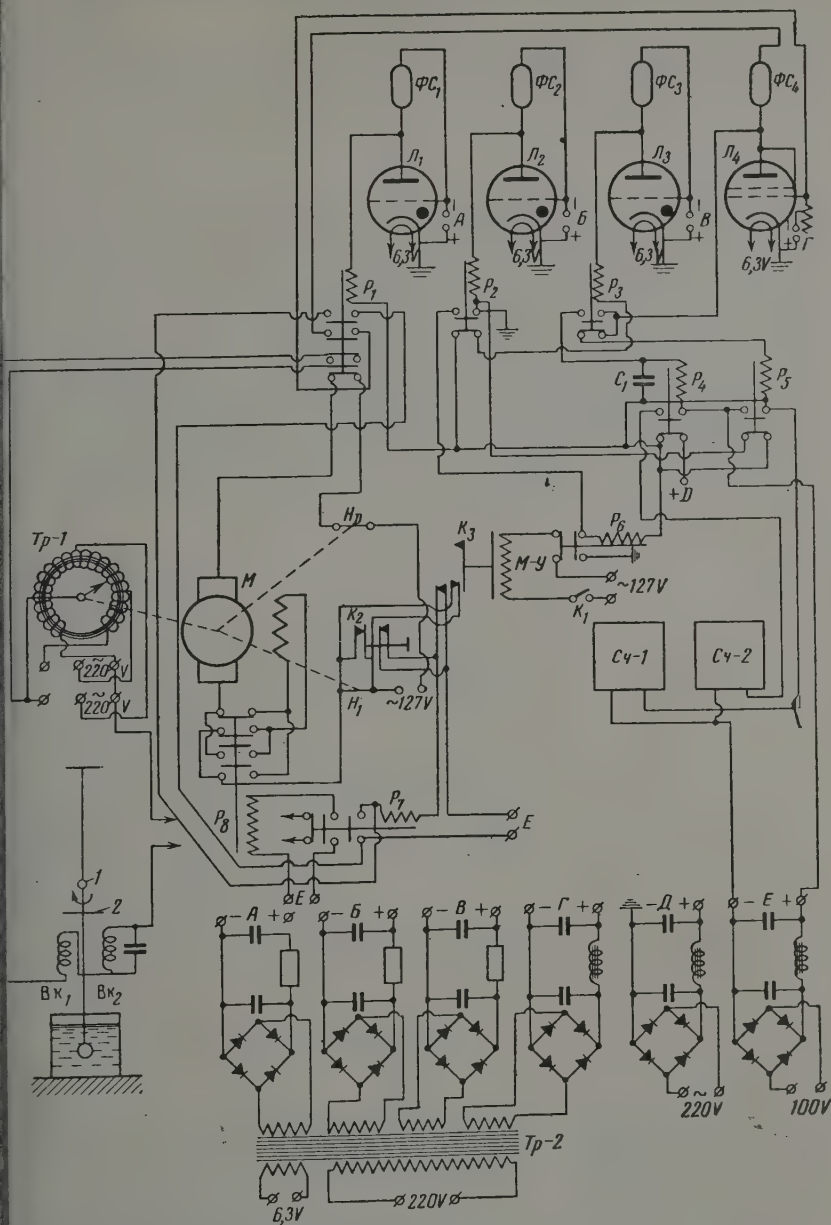
В основу схемы положены четыре фотоэлектрических реле прямого действия, чувствительные элементы которых: фотосопропротивления (ФС-1—ФС-4) типа ФС-К1, расположенные на отсчетной линейке, задают величину начальной амплитуды колебаний  $A_n$  (ФС-1) и конечной  $A_k$  (ФС-2). Фотореле с фотосопропротивлением ФС-4, расположенным в середине линейки, служит для счета числа колебаний  $k$ , а реле с фотосопропротивлением ФС-3, которое находится в непосредственной близости к ФС-2, — для фиксации вращения схемы в начальное состояние. В качестве усилителей применены три типа транзисторов ТГ-01/03 ( $J_1, J_2, J_3$ ) и лучевой тетрод 6П3 ( $J_4$ ). Все исполнительные реле электромагнитные, типа МКУ-48 ( $P_1 — P_5$ ).

Начальное закручивание подвесной системы вискозиметра производится при помощи алюминиевого диска 2 и двух катушек ( $B_{к1}$  и  $B_{к2}$ ), расположенных под ним. Катушки подается медленно, от нуля возрастающее напряжение, снимаемое с лабораторного автотрансформатора (Тр-1), движок которого поворачивается от мотора.

Когда луч света достигнет фотосопропротивления ФС-1, питание катушек выключается, и маятник начинает свободные затухающие колебания. Одновременно замыкается цепь фотосопропротивления ФС-4, подготавливая его фотореле к счету колебаний. Двигаясь вправо, луч света попадает на фотосопропротивления ФС-2, ФС-3 и на ФС-4, освещаясь это последнее, срабатывает электромеханический счетчик импульсов (Сч-1). При каждом следующем колебании импульсы будут подаваться на счетчик.

Счет колебаний прекратится, когда луч света не дойдет до фотосопропротивления ФС-1, положение которого определяет конечную амплитуду. После этого вся схема возвращается в начальное положение для отсчета. Для этого служит фотореле с фотосопропротивлением ФС-3, которое включает в одну цепь фотореле ФС-4 электромагнитное реле ( $P_4$ ). При освещении ФС-4 прерывается анодное питание всех ламп и схема возвращается в начальное состояние. Движок автотрансформатора также возвращается в нулевое положение, так как при выключении анодного напряжения реле ( $P_7$ ) переключают мотор на обратный ход.

В схеме предусмотрено автоматическое повторное включение и приведение весной системы в состояние покоя, для чего служит мотор М—У и реле  $P_6$ . При этом отмечается общее число колебаний во всех опытах счетчиком Сч-1 и число опытов счетчиком Сч-2.



октрическая схема автоматического устройства к вискозиметру:  $\Phi C_1, \Phi C_2, \Phi C_3, \Phi C_4$  — фотосопротивления типа  $\Phi C-K1$ ;  $Л_1, Л_2, Л_3$  — тиратроны типа ТГ-0,1/0,3;  $Л_4$  — тетрод типа 6П3;  $P_1 - P_8$  — реле типа МКУ-48;  $C_1$  — конденсатор емкостью  $40 \mu F$ ;  $C_4-1, C_4-2$  — электро-механические счетчики импульсов;  $M - Y$  — мотор с редуктором типа СД-2;  $M$  — реверсивный мотор;  $K_1, K_2, K_3$  — пусковые кнопки;  $H_1, H$  — контакты,  $Tp-1$  — трансформатор типа ЛАТР-1;  $Tp-2$  — силовой трансформатор,  $BK_1, BK_2$  — катушки для закручивания нити; 1 — зеркальце, 2 — алюминиевый диск

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костиков, Л. Н. Ложкин, Теоретические основы электрометаллургии алюминия. Металлургиядат, 1953, стр. 99.
- 

## TORSION - PENDELUM VISCOMETER WITH AUTOMATIC READING

*М. М. Vetyukov, S. N. Shkol'nikov, R. G. Chavilaev and A. N. Novikov (Moscow)*

## Summary

In the paper a device is described for the automatic determination of the logarithmic decrement of the damping of a torsion pendulum. The device also permits of automatic twisting of the suspension filament of the pendulum and of the number of turn — or, i. e. of the number of runs. In this way all quantities are automatically recorded, necessary for determining the viscosity of liquids by the torsion pendulum method.

---



## ДИСКУССИЯ

## ВОПРОСУ О РАВНОВЕСНОМ И СТАЦИОНАРНОМ ПОТЕНЦИАЛЕ ВОДОРОДНОГО КАТОДА

В. М. Новаковский

Н. П. Жук [1] считает, что при определении возможности протекания коррозионного процесса с той или иной конечной скоростью необходимо учитывать парциальное давление водорода. Ссылаясь при этом на сформулированное теорией условие подобия протекания процесса [2]:

$$v_a < v_H + \eta_{ik} + \Delta\eta, \quad (1)$$

автор полагает, что в правой части выражения (1) от давления водорода в атмосфере зависит только  $v_H$ .

Это неверно, и именно к критике этой ошибки сводятся основные положения статьи [3].

Если вести отсчет от равновесного водородного потенциала, соответствующего парциальному давлению водорода в атмосфере, то при очень низких значениях последнего существенно возрастает как концентрационная поляризация катода по молекулярному водороду, так и перенапряжение катодного акта.

Первое связано с тем, что при катодном образовании водорода в растворе, содержащем его в исчезающе малых количествах, логарифм приэлектродной концентрации  $H_2$  резко растет уже при наложении таких малых плотностей тока ( $10^{-7}$ — $10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>), которые, например, при катодном восстановлении растворенного кислорода протекают обычно без всякой концентрационной поляризации (рис. 1).

Что же касается перенапряжения, то в [3] путем образования известных уравнений замедленного процесса ([4], стр. 173) выведено следующее уравнение, справедливое при не слишком малой поляризации:

$$\eta = \left[ \text{const} - \frac{RT}{F} \ln [H^+] - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \right] + \frac{2RT}{F} \ln i_{k'}. \quad (2)$$

Здесь  $p_{H_2}$  — давление водорода в прикатодном слое, многочлен в квадратных скобках представляет константу  $a$  уравнения Тафеля.

Комбинируя уравнение (2) с общеизвестным уравнением равновесного водородного потенциала в той же среде и при том же давлении водорода, найдем, что стационарный потенциал водородного катода под тем, в отличие от равновесного, не является функцией давления водорода ни у его поверхности, ни в атмосфере:

$$E_{ст} = E_p + \eta = \frac{2RT}{F} \ln [H^+] - \frac{2RT}{F} \ln i_{k'} - \text{const}. \quad (3)$$

Физический смысл этого уравнения можно пояснить так. В данном растворе и на данном металле ток разряда  $H^+$ -ионов ( $\vec{i}$ ) практически однозначно связан с потенциалом внешнего слоя (и с измеряемым потенциалом электрода). При не слишком малой поляризации это справедливо и в отношении внешнего катодного тока, причем неважно, какая часть скачка падает на долю собственно перенапряжения, а какая — на долю катодного равновесного потенциала и концентрационной поляризации по водороду.

Сказанное можно подтвердить следующими экспериментальными фактами:

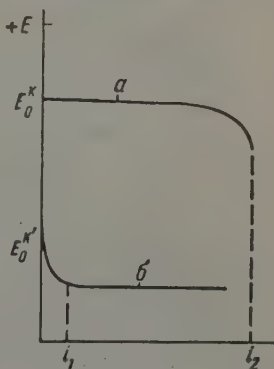


Рис. 1. Характер кривых концентрационной поляризации катода:  $a$  — по растворенному кислороду,  $b$  — по молекулярному водороду, в неводородной атмосфере.

а) На ваннах электролиза воды при повышении давления газов напряжения увеличивается, а иногда даже падает [5]. Количественно это можно объяснить, например с отмечаемым в литературе уменьшением газонаполнения и возрастанием взаимной деполаризацией электродов, учесть и уменьшение перенапряжения газа.

б) В опытах Г. В. Акимов [16], стр. 121) платиновый катод в нейтральном растворе хлорида при неводородной атмосфере (рис. 2) уже задолго до появления пузырьков имел потенциал не положительнее того, который мог бы иметь место при таком давлении в атмосфере чистого водорода ( $E_{ст} = -0,47$  В при  $i_k \approx 4 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>).

в) В опытах автора и Л. А. Соколовой [7] такая же картина наблюдалась на платине в кислых растворах в атмосфере очищенного азота вплоть до токов порядка  $10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> (рис. 3).

При еще более слабых токах даже в водородной атмосфере трудно избежать токов кислорода [4]. Но если даже допустить, что для платины уравнение (3) справедливо только в области  $i_k > 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, то для подавляющего большинства технических

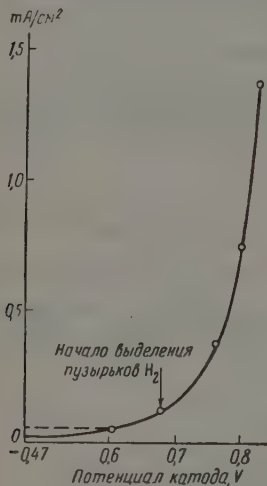


Рис. 2

Рис. 2. Поляризация платинового катода в 3% NaCl (по Г. В. Акимову)

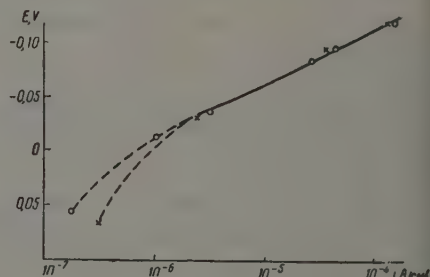


Рис. 3

Рис. 3. Катодная поляризация платины в сульфатном растворе с pH = 0,17 в атмосфере азота.  $\circ$  — прямой ход;  $\times$  — обратный ход

Поэтому все прикладные кинетические расчеты для коррозионных процессов водородной деполаризацией, независимо от истинного давления водорода в атмосфере и у корродирующей поверхности, можно вести так, как будто  $p_{H_2} = 1$  атм.

К этому давлению (в уточнение статьи [3]) целесообразно, по примеру большинства исследователей, относить и условно равновесный потенциал водородного электрода, который тогда полностью определяется свойствами раствора.

Уральский научно-исследовательский  
химический институт  
Свердловск

Поступила  
24.1.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Жук, Ж. физ. химии, 31, 1906, 1957.
2. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургия, 1946.
3. В. М. Новаковский, Ж. физ. химии, 30, 691, 1956.
4. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабан, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
5. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Технологии электрохимических производств, Госхимиздат, 1949.
6. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд. АН СССР, 1945.
7. В. М. Новаковский, Л. А. Соколова. Тр. Уральского н.-и. хим. ин-та (в печати).
8. Некоторые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, ИЛ, Москва, 1958.

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНАХ *n*-ПАРАФИНОВ

М. В. Гурьев

Сопоставление литературных данных [1] по масс-спектрам крупных молекул показывает, что доля молекулярных ионов в масс-спектре одного и того же вещества сильно меняется от прибора к прибору. Это может быть объяснено, в частности, тем, что доля молекулярных ионов сильно зависит от температуры ионного источника [2]. Из этих же данных [2] видно, что температурный коэффициент доли молекулярных ионов растет с ростом размеров молекулы. По этим причинам, хотя давно было известно, что доля молекулярных ионов в масс-спектрах любых веществ монотонно падает с ростом размеров молекул (при той же структуре) [3], количественно эта зависимость еще была изучена.

Отметим, что качественное объяснение этой зависимости на основе квазиравновесной теории масс-спектров возрастанием с ростом размеров молекулы числа возможных путей распада [3] является противоречивым. Это противоречие легко выявляется расчетом.

В работе [4] приведены данные о чувствительности пиков (высота пика на единицу объема введенного жидкого парафина) молекулярных ионов ряда тяжелых *n*-парафинов. Имея в виду, что для крупных молекул основной ионный ток на единицу объема изучаемой жидкости не зависит от молекулярного веса вещества [5] и что доля молекулярных ионов в масс-спектре парафинов очень мала (для  $C_{16}$  порядка 1%), приведенные в [5] величины чувствительностей можно с достаточной точностью считать пропорциональными долям молекулярных ионов в масс-спектре.

Как видно из рисунка, где на осях координат отложены число атомов углерода молекуле ( $n_c$ ) и логарифм чувствительности ( $\lg S_m$ ), зависимость доли молекулярных ионов от размеров молекулы хорошо описывается экспонентой.

Возможное объяснение этого факта на основе развиваемых нами представлений о механизме диссоциации при электронном ударе [6] будет опубликовано в дальнейшем.

Поступила  
13.V.1959

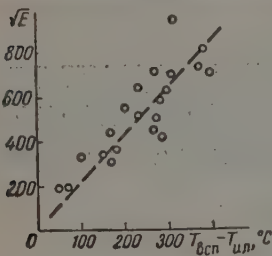
## ЛИТЕРАТУРА

- Catalog of Mass-Spectral Data, A. P. I. Res. Pr. 44.  
R. M. Reese, V. H. Dibeler, F. L. Mohler, J. Res. Nat. Bur. Standards, 46, 79, 1951.  
F. H. Field, J. L. Franklin, Electron impact phenomena, New York, 1957.  
IV Международный нефтяной конгресс, VI, 298, 1956.  
М. В. Гурьев, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, Докл. АН СССР, 123, 120, 1958.  
G. F. Crable, N. D. Coggeshall, Analyt. Chem., 30, 310, 1958.

## О СВЯЗИ МЕЖДУ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ К УДАРУ И ТЕМПЕРАТУРОЙ ВСПЫШКИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Л. Г. Болховитинов

В настоящее время общепринято, что взрывчатые вещества обладают так называемой избирательной чувствительностью по отношению к различным видам инициирования. Не наблюдалось, в частности, и параллелизма между чувствительностью взрывчатых веществ к удару и их температурой вспышки, характеризующей их тепловую чувствительность. Это обстоятельство является до сих пор одним из основных возражений против тепловой теории инициирования ударом, утверждающей, что в основе обоих испытаний лежит одно и то же явление — тепловой взрыв взрывчатых веществ. Мы попытались установить связь между чувствительностью к удару и температурой вспышки взрывчатых веществ на основании следующих соображений.



В работе автора [1] было высказано предположение, что максимальная температура при ударе ограничена температурой плавления вещества, которая зависит от давления, и что для появления очага температуры  $T$  необходимо приложить к слою взрывчатого вещества давления  $p \sim T - T_{пл}$ , если  $T > T_{пл}$ .

Естественно предположить, что средний размер горячих очагов, образующихся при ударе, определяется размерами частиц взрывчатого вещества и, следовательно, одинаков для всех веществ, если в опытах использовались вещества с одной и той же степенью дисперсности. При установлении лишь самой общей закономерности, мы можем положить, что критические температуры очагов разогрева, образующихся при ударе, просто равны температурам вспышки, полученным в одинаковых условиях.

Если взрывчатые вещества испытываются на копре в одинаковых условиях, развивающееся при ударе давление пропорционально корню квадратному из начальной энергии удара:  $P \sim \sqrt{E}$ . Из вышесказанного вытекает, что должно быть  $(T_{всп} - T_{пл}) / \sqrt{E} \approx \text{const}$  для всех веществ, если температура вспышки определялась в одинаковых условиях, а  $E$  — энергия удара, для которой вероятность взрыва одинакова для всех веществ. Очевидно, что абсолютное значение константы зависит от условий определения  $T_{всп}$  и  $E$ .

Материал для проверки полученной нами зависимости имеется в работе Я. Лейтмана [2], в которой были определены как температуры вспышки, так и энергии удара, при которых получаются 50% взрывов для 21 вещества. Результаты обработки полученных Я. И. Лейтманом данных представлены на рисунке, из которого видно, что действительно имеется закономерная связь между температурой вспышки взрывчатых веществ и их чувствительностью к удару. Естественно, что закономерность выполняется с заметной погрешностью, так как при выводе совершенно игнорировались различия таких характеристик взрывчатых веществ, как их теплоемкость, теплопроводность и т. п.

Зависимость энергии удара, дающей 50% взрывов, от температуры вспышки некоторых взрывчатых веществ (слева направо): тринитрофлюороглюция, гексанитродифениловый эфир, гексанитродифениламин, тринитрорезорцин, тетранитродифениламин, пептанитродифениловый эфир, пептанитродифениламин, тринитромезэтилден, тринитродифениламин, тринитромэтаксилон, тринитроанилин, тринитрофенол, тетранитродифениловый эфир, тринитробензойная кислота, тринитробензальдегид, тринитролуол, тринитродихлорбензол, тринитродифениловый эфир, тринитротрихлорбензол, тринитробензол, тринитрохлорбензол.

Полученная нами связь между чувствительностью взрывчатых веществ к удару и их температурой вспышки устраняет, с одной стороны, одно из возражений против тепловой теории чувствительности к удару, а с другой стороны, хорошо подтверждает высказанное в [1] предположение о роли давления в процессе возникновения взрыва ударом.

Академия наук СССР  
Институт химической физики

Поступило  
30.VI.1959

## ЛИТЕРАТУРА

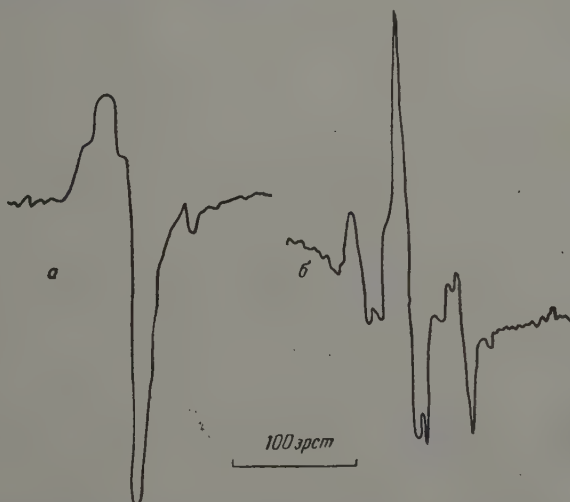
1. Л. Г. Болховитинов, Докл. АН СССР, 125, 570, 1959.
2. Я. И. Лейтман, Сб. «Вопросы теории взрывчатых веществ», кн. 1, стр. 13-144, Изд-во АН СССР, 1947.



# ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС В ОБЛУЧЕННОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

В. Б. Казанский и Ю. И. Печерская

Кон и Тейлор [1, 2] нашли, что скорость реакции каталитического обмена водорода с дейтерием на окиси алюминия при низких температурах возрастает при облучении этого катализатора  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$ . Облучение проводилось в вакууме при  $-80$ — $-196^\circ\text{C}$ . Выдерживание катализатора в течение нескольких часов при комнатной температуре возвращало каталитическую активность к исходному значению. Попытки авторов обнаружить образующиеся в окиси алюминия под действием излучения фреоны или радикалы методом электронного парамагнитного резонанса дала отрицательный результат [2].



Мы облучили гамма окись алюминия  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  при температуре жидкого азота в вакууме и исследовали ее методом электронного парамагнитного резонанса. При  $-196^\circ\text{C}$  наблюдался сложный сигнал с  $g$ -фактором, близким к двум не изменяющийся при длительном хранении образцов при температуре жидкого азота (рисунка). Хранение образцов при комнатной температуре в течение нескольких часов приводило к изменению сигнала, причем интенсивность левой линии ( $g \approx 2$ ) сильно уменьшалась, а правая линия не менялась. Спектр электронного парамагнитного резонанса образца, хранившегося два дня при комнатной температуре, представлен на рисунке. Интенсивность сигнала в этом случае примерно в десять раз меньше, чем в случае *a*.

Симбатность в исчезновении повышенной каталитической активности при отжиге образцов в опытах Кона и Тейлора и в исчезновении сигнала парамагнитного резонанса в наших опытах позволяет предполагать, что этот сигнал связан с центрами, ответственными за повышенную каталитическую активность. В настоящее время ведется более подробное изучение изменения сигнала электронного парамагнитного резонанса при отжиге образцов.

Академия наук СССР  
Институт химической физики  
Москва

Поступило  
31.VII.1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. E. N. Taylor, H. W. Kohn, J. Amer. Chem. Soc., 79, 252, 1957.
2. H. W. Kohn, E. N. Taylor, J. Phys. Chem., 63, 500, 1959.



## РЕЦЕНЗИИ

Сборник «Структура и свойства пористых материалов» под редакцией Д. Эверетт и Ф. Стоуна, Лондон, издательство Баттерворс 1958 г.

The Structure and Properties of Porous Materials, Edited D. H. Everett, F. Stone. London, Butterworth Scientific Publication.

Колетонское исследовательское общество поощрения научных работ Бристольского университета (Англия), начиная с 1948 года, ежегодно созывает конференции узкого круга специалистов (симпозиумы) по различным важным проблемам науки, техники, искусства и права. Так, например, первая конференция была посвящена проблеме космического излучения. В рецензируемом сборнике собраны труды Десятого симпозиума Колетонского общества, проведенного в Бристольском университете в марте 1958 года, который был посвящен вопросам структуры и свойств различных пористых тел. Сборник открывается предисловием главного организатора симпозиума, заведующего отделением физической и неорганической химии Бристольского университета, известного специалиста в области термодинамики растворов и адсорбции проф. Д. Эверета.

Во вступительной лекции проф. Э. Ридила подчеркнута важность физико-химического исследования пористых тел, имеющих большое значение не только в химии и физике, но и в геологии, ботанике, строительном деле, текстильной промышленности и технологии бумаги. Затем следуют 17 докладов, представленных в виде статей библиографическими данными и с последующей обширной дискуссией, напечатанной без сокращений в живой форме на основе магнитофонной записи.

В докладе Р. М. Баррера (Англия) «Аспекты сорбции в пористых кристаллах» дан анализ структурных особенностей пористых кристаллов, сорбция в которых сопровождается образованием клатратных соединений или окклюзией молекул в порах (особое внимание уделено рассмотрению уравнений состояния, адсорбционного равновесия и нахождения термодинамических функций интракристаллических фаз сорбированных пористыми кристаллами. Свойства этих кристаллов, как молекулярных сит, открыли замечательные возможности точного хроматографического анализа и четкого адсорбционного разделения сложных смесей.

В докладе У. Ф. Уини-Джонса (Англия) «Характеристика поверхности углей» разобраны вопросы определения удельной поверхности активных углей, состояния поверхности и их электрохимические свойства. В дискуссии обсуждена применимость разных методов определения поверхности и вопросы структуры и текстуры активных углей. В сообщении Г. Л. Кингтона (Англия) «Энергетика сорбции» затронуты важные вопросы механизма сорбции, энергетической неоднородности в интракристаллических сорбционных системах и влияния квадрупольных моментов адсорбатов. На примере различия сорбции аргона, азота, кислорода, окиси и двуокиси углерода на шабазите показано, что теплота сорбции линейно увеличивается с ростом квадрупольного момента. В случае молекулы с большим квадрупольным моментом этот электростатический вклад составляет значительную часть энергии взаимодействия адсорбат — шабазит.

В следующих двух докладах рассмотрены вопросы, связанные с формой капиллярно-конденсационного гистерезиса при адсорбции паров пористыми телами различной структуры.

В докладе Д. Х. Де-Бюра (Голландия) «Форма пор» рассмотрены пять основных типов гистерезисной петли и пятнадцать типов возможных форм капилляров (призматические, цилиндрические, бутылкообразные, сферические и другие поры). Особое внимание уделено изменению формы петли гистерезиса на изотерме при воздействии водяного пара на микропористые вещества (силикагели и алюмосиликатные катализаторы), скелет которых составлен сферическими частицами. Показано, что один и тот же тип гистерезисной петли может отражать процесс конденсации в капиллярах резко различающихся по своей форме. Доклад иллюстрирован высококачественными микрофотографиями, полученными с помощью электронного микроскопа. К этому докладу близко примыкает доклад Д. Эверета (Англия) «Некоторые проблемы исследования пористости адсорбционными методами». Автор показал, что обычные геометрические параметры пористых тел — суммарный объем пор, удельная поверхность и распределение объема пор по размерам, получаемые на практике из изотерм адсорбции — десорбции, не позволяют однозначно определить геометрию изучаемых систем.

На примере небольшого числа моделей пористого тела (цилиндрические или призматические поры в сплошных кубических частицах; поры, представляющие собой пустоты между длинными сплошными стержнями или сферическими частицами, составляющими остов пористого тела) автор показал, что различные изотермы сорбции можно описать различными моделями, подбирая подходящие параметры. В обширной дискуссии по этим докладам подвергнуто обсуждению возможность выбора различных моделей пористых тел и их связь с характером адсорбционных и капиллярно-конденсационных изотерм. Из докладов и дискуссии вытекает необходимость получения дополнительных доказательств правильности выбранной модели на основе независимых методов. В следующих трех докладах речь идет о связи между структурой пор и фильтрационными свойствами твердых тел. В докладе Д. Р. Деси и Д. А. Финдлея (Канада) изменение низкокипящих газов через уголь саран представлены результаты исследования в широком интервале температуры и давления проницаемости угольных дисков для гелия, аргона, водорода, неона и метана при постоянном перепаде давления от 0,1 до 10 см рт. ст. Показано, что, наряду с кнудсеновским течением, транспорт молекул газа осуществляется также и за счет поверхностной диффузии. Доклад Б. А. Флада (Канада) «Статистические характеристики, коррелирующие факторы и физические свойства гранулированных и пористых твердых тел» посвящен теоретическому анализу соотношения между статистическими факторами — функциями распределения пор частиц, фактором формы пор и постоянства конфигурации — и некоторыми физическими свойствами (газопроницаемостью, электропроводностью, кажущимся удельным весом) пористых и зернистых тел. Показано, что одни лишь фильтрационные данные не дают возможности сделать определенные заключения о геометрии структуры этих тел. В докладе И. К. Уитгса (Канада) «Соотношение между газопроницаемостью и пористой структурой твердых тел» приведены данные, свидетельствующие об отсутствии однозначной зависимости между функцией распределения пор по размерам, определенной методом ртутной порометрии, и газопроницаемостью. В одном из выступлений в дискуссии (В. Баттерворс) описаны поромеры, работающие в интервале от 0,1 до 10 см рт. ст. до 1,5 атм. и от 1,3 до 180 атм.

Следующая группа докладов посвящена исследованиям структуры ксерогелей. В докладе А. В. Киселева (СССР) «Структура некоторых корпускулярных адсорбентов и ее влияние на их адсорбционные свойства» показана необходимость учета и применения адсорбционных методов исследования структуры пор как геометрического фактора — размеров, формы и упаковки корпускул, образующих скелет пористого тела, так и химического фактора — влияния природы поверхности и ее химического модифицирования на адсорбцию паров, применяемых для исследования сорбентов. В заключение рассмотрены возможности расчета адсорбционного равновесия в реальных пористых телах с учетом влияния химических изменений поверхности и сужения пор на константы адсорбционного равновесия для тел с глобулярной (силикагели) и кристаллической (окись магния) структурой. В качестве примера приведено удовлетворительное соответствие между рассчитанной изотермой адсорбции бензола и экспериментально найденной для силикагелей разной степени дегидратации поверхности и разной пористости.

В докладе А. Г. Фостера и Д. М. Горпа (Англия) «Приготовление и адсорбционные свойства силикагелей» приведены результаты исследования адсорбции паров воды и этанола на образцах силикагелей, полученных различными методами из метасиликата натрия или растворимого стекла. Показано, что самым важным фактором, регулирующим структуру пор геля, является pH раствора, претерпевающего гелятинизацию. Однако режим сушки влажных гелей может внести существенные изменения в распределение пор по их размерам. В обсуждении рассмотрены другие методы получения силикагелей с заданным распределением пор и возможные механизмы структурообразования гелей.

В докладе К. Мужа, Д. Франсуа-Росетти и Б. Имелика (Франция) «Влияние адсорбции катионов на текстуру и структуру силикагелей» сообщены данные об изменениях текстуры геля в зависимости 1) от концентрации удерживаемых гелем катионов, 2) от температуры нагнетания геля и 3) от давления, при котором производили термическую обработку геля. Авторы получили результаты, подтверждающие выводы выполненной в СССР работы И. Е. Неймарка и И. Б. Слиянковой о влиянии почечной среды на формирование широкопористых силикагелей, а также показали, что и небольшие концентрации катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $Ca^{++}$  существенно уменьшают удельную поверхность, объем микропор гелей, прогретых при умеренных температурах, и снижают температуру стеклования силикагелей. Адсорбированные катионы трехвалентного железа не оказывают заметного действия на изменение структуры пор силикагелей. В обширной дискуссии по этим докладам обсуждены различные вопросы синтеза, структуры пор и природы поверхности ксерогелей и влияния этих факторов на адсорбцию веществ различного строения.

В докладе Р. К. Шефилда (Англия) «Влияние поверхностных зарядов на свойства пористых тел» для описания ионно-обменных свойств почвы использованы уравнение Доннана для случая проникновения ионов в толщу частиц и уравнение Гуи в случае отсутствия такого проникновения. Произведена оценка потенциала частиц суспензий почвы.

В сообщении Н. Н. Кавтрадзе (СССР) «Структура пористых металлических

пленок и ее влияние на процесс хемосорбции» приведены результаты изучения хемосорбции водорода на никелевых пленках на различных стадиях их спекания.

Следующие доклады английских исследователей посвящены выяснению природы поверхности, адсорбционного взаимодействия, текстуры и структуры имсущее важное значение в промышленности материалов, как-то, бумаги — Х. Ф. Ренс «Пористая структура бумаги», тканей — Г. Кинг «Взаимодействие вызывающих набухание веществ с шерстью и нейлоном» и строительных материалов — Б. Д. Хонейборн и П. Гаррис «Структура пористого строительного камня и ее отношение к погодостойкости». В последнем докладе А. Д. Престона (Англия) «Подъем сока и движение растворимых углеводов в стеблях растений» рассматривается механизм движения сока в деревьях. В этих докладах и в дискуссии по этим докладам обсуждены вопросы связи между механическими, биологическими и физическими свойствами объектов исследования с их пористой структурой и природой поверхности.

Надо особо отметить следующие достоинства рецензируемой книги, тесно связанные с характером проведенного в Бристоле симпозиума. Прежде всего это впервые достигнутая широта охвата разнообразных пористых тел от минералов до набухающих искусственных и природных волокнистых материалов. Затем — это полное во произведении дискуссии на симпозиуме, содержащей много новых, еще не опубликованных сведений, данных и мнений. Наконец, — это быстрота издания: книга вышла в свет менее чем через полгода после проведения дискуссии.

Книга прекрасно оформлена, иллюстрации, сделанные прямо с фотографий авторов докладов и выступлений дискуссии, превосходные; имеются авторский и предметный указатели.

Эта книга может быть рекомендована в качестве весьма ценного научного пособия в котором представлено современное состояние теории и самых разнообразных методов исследования пористых тел. Она представляет несомненный интерес для широкого круга научных работников, преподавателей, инженеров и студентов, работающих как в области исследований природы, состояния поверхности и структуры пористых тел (включая и набухающие волокнистые материалы), так и в области механизмов адсорбционных взаимодействий.

Ю. А. Эльтеков, А. В. Киселев

Ульрих Шиндевольф «Физическая ядерная химия». Том 114 серии «Знание», 1954 г. 194 стр.

Ulrich Schindewolf «Physikalische kernchemie» «Die Wissenschaften» Friedr. Vieweg und Sohn. Braunschweig, 1959, s. 194.

Бурное развитие учения об атомных ядрах и их превращениях вызвало появление многих областей экспериментальной и теоретической физики, непосредственно занятых изучением атомных ядер и ядерных реакций, и химии, в той или иной мере связанных с необходимостью выяснения природы ядерных превращений. Однако не только физика и химия получили мощный толчок своему развитию в направлении решения проблем ядерной энергетики, но и ряд других наук, как геохимия, астрофизика и др. едва ли можно указать какую-либо отрасль естествознания, которая бы не использовала для решения своих специфических задач достижения в области учения об атомных ядрах и радиоактивности. Современный химик не может оставаться в стороне от развития естествознания и вместе с тем он не в состоянии охватить все новые области знания, вызванные учением об атомных ядрах, в той форме, в какой они разрабатываются соответствующими специалистами. Поэтому он нуждается в таком освещении новых направлений развития науки, которое в доступной для него форме подводит его к уровню современного состояния основных проблем учения об атомных ядрах. Даже те химии, которые в той или иной форме участвуют в разработке новых направлений химической науки, связанных с проблемами ядерной физики, конечно также нуждаются в подобном освещении.

Рецензируемая книга как раз и ставит себе задачу осветить современное состояние различных сторон учения об атомных ядрах и их превращениях в общедоступной форме. В сравнительно небольшой по объему книге, состоящей из 86 параграфов, разбитых на 14 глав, автор рассмотрел следующие вопросы: теоретические представления о строении атомных ядер и их самопроизвольных превращениях, энергетика и систематику атомных ядер, теорию альфа- и бета-распадов, ядерные реакции и проблему промежуточных ядер (компануд-ядер), расщепление тяжелых атомных ядер, распространность элементов и их образование в космосе, химические методы исследования микроколичеств элементов, разделение изотопов, основы радиационной химии, применение радиохимических методов в химическом анализе и проблеме ядерной геохимии.

На основании простого перечисления тем, в той или иной мере затронутых в рецензируемой книге, легко сделать вывод о том, что ее автор охватил широкий круг



вопросов учения об атомных ядрах. Изложение всех этих вопросов выполнено автором книги в сжатой форме, но достаточно освещает состояние науки об атомных ядрах на вполне современном научном уровне, хотя и без использования сложного математического аппарата. Книга привлекает свежестью рассмотренного в ней материала, так, например, автор уделит внимание новым вопросам учения об атомных ядрах, в частности, существованию двух видов частиц нейтрино, собственно нейтрино, выделяющимися при бета плюс распаде и антинейтрино — при бета минус распаде. Наглядность изложения автор книги подкрепляет многочисленными графиками, иллюстрирующими те или иные обсуждаемые в книге теоретические положения или данные экспериментальных исследований.

К книге приложена карта всех изотопов, известных до конца 1958 г., в виде таблицы, каждый изотоп отмечен квадратом на плоскости  $Z-N$  с указанием в этом квадрате основных характеристик изотопа. Эта карта подытоживает наши сведения об изотопах всех элементов на конец 1958 года.

В простой форме автору книги удалось рассказать об основных научных задачах этой дисциплины, которая в последнее время получила название ядерная химия и вместе с тем автор опустил из рассмотрения вопросы техники осуществления тех или иных экспериментов и таким образом обратил внимание на принципиальные основы этой новой научной дисциплины.

В книге приведен обстоятельный список цитированных литературных источников, насчитывающий свыше 277 названий, среди которых упоминаются источники из периодической журнальной литературы и многие монографии по тем или иным вопросам ядерной физики.

Книга написана простым и ясным языком и хорошо оформлена. К сожалению, она недостаточно тщательно отредактирована. Элемент № 71 в разных местах книги обозначен либо  $\text{Sr}$  (кассиопий), либо  $\text{Lu}$  (лютеций). Общеизвестно, что международная комиссия по атомным весам приняла для этого элемента название лютеций и обозначение  $\text{Lu}$ . эйнштейний (№ 99) обозначен и как  $\text{E}$  и как  $\text{Es}$ ; менделеевий (№ 101) —  $\text{U}$  и  $\text{Md}$ , аргон (№ 18) —  $\text{Ar}$  и  $\text{A}$ . Кроме того, трудно согласиться с названием, использованным автором книги для перехода возбужденного атомного ядра в его устойчивое состояние как гамма-распад, поскольку в данном случае по существу нет никакого превращения атомного ядра, а есть только изменение его энергетического состояния. Так как книга имеет характер обзора и задачу в простой форме осветить важнейшие проблемы учения об атомных ядрах и их превращениях она, конечно, была бы принята с вниманием советскими химиками, студенчеством и педагогами химических дисциплин. Однако наличие аналогичных книг, написанных советскими учеными, не позволяет рекомендовать рецензируемую книгу для перевода на русский язык.

*К. В. Астахов*



## АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ КРЕСТОВНИКОВ

(К 60-летию со дня рождения)

13 августа 1959 г. исполнилось 60 лет со дня рождения доктора технических наук, профессора Александра Николаевича Крестовникова, одного из ведущих советских термодинамиков, известного своими фундаментальными трудами по химической термодинамике и ее приложениям к цветной металлургии, в области физико-химических основ металлургических процессов производства цветных и редких металлов.

Научно-исследовательская и педагогическая деятельность Александра Николаевича неразрывно связана с теоретическими изысканиями и внедрением основ физической химии в области самых различных ее практических приложений, воспитанием квалифицированных научных кадров и инженеров. Являясь замечательным физико-химиком, Александр Николаевич посвящает себя задаче осуществления ближайшей связи научных и производственных кадров и применяет свои знания и опыт на пользу нашей отечественной химической и металлургической промышленности.

А. Н. Крестовников работал в течение ряда лет в научно-исследовательских институтах (научно-петрографический Институт Литоеа, Институт прикладной минералогии и петрографии, Институт прикладной минералогии и металлургии цветных металлов, Центральный институт цветных металлов, Казахский филиал АН СССР и др.), занимаясь вопросами химической технологии, электрохимии и физико-химии металлургических процессов.

Работая под руководством известных ученых Н. А. Шилова, Э. В. Брицке, Н. А. Изгарышева, А. Н. Крестовников быстро вырос в крупного самостоятельного исследователя и педагога.

С 1926 г. началась его напряженная и плодотворная педагогическая деятельность, продолжающаяся до настоящего времени. Он читал лекции по курсам физической химии, химической термодинамики, общей химии, аналитической химии и защите от коррозии в ряде крупнейших вузов Москвы и периферии — Московском высшем техническом училище, Военно-химической академии им. К. Е. Ворошилова, Институте химического машиностроения, Металлургическом институте завода «Серп и Молот» Московском полиграфическом институте, Военном факультете горюче-смазочных материалов и других.

С 1932 г. по сегодняшний день А. Н. Крестовников работает в Институте цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, являясь в настоящее время заведующим кафедрой физической и коллоидной химии. Он пользуется высоким авторитетом как крупный ученый и замечательный воспитатель молодежи.

Более 10 000 студентов, аспирантов и инженерно-технических работников промышленности прослушало курс его лекций по химической термодинамике, физической химии и общей химии. Совместно с сотрудниками им создано более 10 учебных пособий по этим курсам.

Александром Николаевичем опубликовано более ста научно-исследовательских работ. Кроме того, им написано несколько монографий, из которых широкой известностью пользуется трехтомный труд «Химическая термодинамика в цветной мета-



гии» (совместно с чл.-корр. АН СССР проф. Я. И. Герасимовым), ставшая настольной книгой металлургов.

Александр Николаевич руководит большим коллективом научных работников возглавляемой им кафедры, а также других кафедр и организаций. Основным направлением его научной работы являются исследования по приложениям химической термодинамики в цветной металлургии. Им выполнено много исследований и продолжается работа по изучению термодинамических и термохимических свойств цветных металлов и их соединений, по термохимии основных реакций, используемых в гидрометаллургии и пирометаллургии. Непрерывно с 1927 г. ведется значительная по своей практической и научной ценности работа по экспериментальному определению, теоретическим расчетам и систематизации данных по теплосмкостям цветных и редких металлов и их соединений. Большое место среди исследований А. Н. Крестовникова занимают работы по физико-химическому анализу, кинетике физико-химического анализа, кинетике физико-химических процессов, изучению поверхностных и электрохимических явлений, сопровождающих металлургические процессы.

На протяжении многих лет А. Н. Крестовников проводит активную общественную работу, много времени и сил отдает научному студенческому обществу, руководством которого он является уже более десяти лет.

Заслуги Александра Николаевича Крестовникова были отмечены правительственными наградами. За многолетнюю и безупречную научно-педагогическую работу высшей школе он награжден в 1953 г. орденом Ленина.

Друзья, товарищи, сотрудники и ученики сердечно поздравляют Александра Николаевича Крестовникова со славным юбилеем и желают ему доброго здоровья и новых успехов в его дальнейшей научной и педагогической деятельности.

*В. Я. Аносов, А. И. Беляев, А. Н. Вольский  
Я. И. Герасимов, А. А. Жуховицкий, С. Ф. Кузькин  
Н. Н. Мурач, В. В. Некрасов, К. С. Пономарев*



## ВАЛЕНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ КИРЕЕВ

(К 60-летию со дня рождения)

16 октября 1959 г. исполнилось 60 лет со дня рождения и 35 лет научно-педагогической деятельности крупного советского ученого в области физической химии доктора химических наук Валентина Александровича Киреева.

Научно-педагогическая деятельность В. А. Киреева началась в 1923—1924 гг. В период с 1927 по 1932 г. он работал в Физико-химическом институте им. Л. Я. Карпова старшим руководителем группы. В 1935 г. В. А. Киреев утвержден в ученой степени доктора химических наук и в ученом звании профессора по физической химии.

Научные исследования В. А. Киреева относятся к области химической термодинамики. Они развивались в основном по следующим направлениям: определение физико-химических констант индивидуальных веществ, изучение растворов и фазовых равновесий в них; разработка методов расчета химических равновесий.

В. А. Киреевым и его сотрудниками проведены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования по температурам кипения, давлению пара и некоторым другим свойствам чистых веществ и растворов, по растворимости, определению теплот смешения и испарения, по энтропии и изобарному потенциалу образований растворов, по теории азеотропных смесей и другие. В результате этих работ были рекомендованы оригинальные экспериментальные методы исследования, получены новые данные по свойствам различных веществ и растворов и предложены способы расчета, в частности метод сравнительного расчета температурной зависимости давления насыщенного пара, широко известный и используемый как метод Киреева.

Второй большой цикл работ посвящен вопросам, связанным с методами расчета химических равновесий. Он содержит разработку оригинальных методов вычисления энтропии неорганических соединений, расчета химических равновесий на основании данных для аналогичных реакций, обсуждение влияния степени дисперсности реагирующих веществ, рассмотрение влияния энтропийного фактора в процессах и другие. Здесь в первую очередь следует отметить получивший большое распространение метод расчета равновесий, известный в литературе под названием «метода одностепенных реакций». Этот метод позволяет, располагая сравнительно небольшим количеством исходных данных, рассчитывать равновесие, не прибегая к сложным и трудоемким (подчас и недоступным) экспериментальным исследованиям. В. А. Киреев открывает новые пути решения задач, связанных с развитием различных производств, в частности металлургии новых металлов, с осуществлением новых органических синтезов, процессов переработки углеводородов и т. д.

Валентин Александрович всегда живо откликается на потребности практики, успешно разрешая поставленные перед ним или выдвигаемые им самим новые задачи. Это относится и к первому периоду его деятельности (1925—1935 гг.), когда он посвящал себя главным образом проблемам разветвляющейся в то время химической промышленности, и к последующим годам. В период работы директором Химического института Дальневосточного филиала АН СССР во Владивостоке и научным руководителем физико-химической лаборатории Всесоюзного научно-исследовательского

Химико-фармацевтического института в Москве под руководством В. А. Киреева были выполнены работы по установлению коксующести бурейских углей, имевшие большое значение для создания дальневосточной металлургии, и исследования, связанные с рядом производств химико-фармацевтической промышленности.

В. А. Киреев является высококвалифицированным педагогом и лектором. Свою деятельность в высшей школе он начал еще в 1924 г. В. А. Киреев работал в Уральском, Дальневосточном, Горьковском университетах, в Инженерно-экономическом институте и некоторых других; с 1937 г. он бессменно возглавляет кафедру химии в Московском инженерно-строительном институте им. В. В. Куйбышева и проводит большую организационную и методическую работу, а также руководит исследованиями в области вяжущих веществ.

Весьма плодотворна научно-литературная деятельность В. А. Киреева. Она значительно способствовала развитию физико-химического образования как в СССР, так и за рубежом. В. А. Киреев широко известен как автор нескольких учебников по физической химии, изданных в пятидесятых годах. Его книги, являющиеся основными руководствами для студентов вузов различных специальностей, отличаются простотой изложения материала в сочетании с высоким научным уровнем. Эти книги переведены на китайский, чешский, румынский, болгарский и вьетнамский языки. В. А. Киреев редактировал учебники и монографии, написал ряд обзорных статей. Он принимал активное участие в составлении Большой советской энциклопедии, которой ему принадлежит свыше 20 статей. В настоящее время он является членом редколлегии Краткой химической энциклопедии.

В. А. Киреев ведет большую общественную работу, будучи членом Менделеевского общества, Всесоюзного общества по распространению политических и научных знаний, активно участвуя в работе ряда комиссий при АН СССР, являясь председателем ЭК химического факультета МГУ.

Чрезвычайно скромный, трудолюбивый и отзывчивый человек, В. А. Киреев пользуется заслуженным авторитетом в широких научных кругах.

*Я. И. Герасимов, М. Х. Карпетьянц*

# СОДЕРЖАНИЕ

- В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов. Связь энергии образования молекулы из свободных атомов с ее строением. I . . . . .
- Е. А. Укше. К теории электроосаждения металлов из комплексных растворов . . . . .
- В. Г. Илюшин, Е. П. Бабин, М. И. Насакина и Н. М. Родигин. Закономерности замещения атомов водорода в бензольном ядре алкильными группами. VII. . . . .
- М. Т. Борок. Склонение микроконцентраций окиси азота в двуокись азота озонном в газовом потоке . . . . .
- Г. А. Аксельруд. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. III . . . . .
- Л. А. Игонин, Э. Г. Гиндберг, Н. А. Красулина, С. И. Басс и В. А. Каргин. Исследование оксисбензиламинов, полученных на основе фенола и его одноядерных производных . . . . .
- О. К. Давтян. О применении теории групп в квантовой химии. II. . . . .
- В. И. Лозгачев. Метод изотопного обмена для измерения давления насыщенного пара и коэффициентов диффузии. II . . . . .
- Н. А. Измайлов и В. С. Черный. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. VIII. . . . .
- С. Я. Френкель, А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель и Ю. Я. Гольдфарб. Исследование полидисперсности полимеров методом неустановившегося седиментационного равновесия. II . . . . .
- П. П. Щорыгин, М. А. Гейдериш и Т. И. Амбруш. Влияние заместителей на свойства ароматических нитрилов и сульфонов . . . . .
- О. Н. Кувыркин, О. Н. Бреусов, А. В. Новоселова и К. Н. Семененко. О полиморфизме хлористого бериллия . . . . .
- Ф. Н. Козленко и С. П. Мискиджян. Исследование двойных жидких неводных систем методом измерения ЭДС. I . . . . .
- М. А. Серович. О природе электрического эффекта на границе раствор—воздух при образовании полимолекулярных пленок конденсированных ароматических углеводородов . . . . .
- Л. А. Касаткина, Г. К. Боресков и П. Н. Соколов. Влияние добавок сульфата калия на подвижность кислорода пятиокиси ванадия . . . . .
- М. Ф. Лавратов и О. Ф. Моисеева. Электропроводность растворов расплавленных солей. I . . . . .
- Т. А. Кудрявцева и Н. М. Чирков. Кинетика реакции обмена хлора в изомерных  $\beta$ -хлоркетоновых кислотах. III . . . . .
- Н. Е. Хомутов. О состоянии протонов в водных растворах . . . . .
- С. И. Папко. О кинетике взаимодействия аммиака и озона, растворенных в четыреххлористом углероде . . . . .
- И. А. Мясников. Электропроводность  $n$ -полупроводников при хемосорбции молекул, атомов и радикалов . . . . .
- Р. И. Милютинская и Х. С. Багдасарьян. Исследование механизма радикальных реакций. VI. . . . .
- В. Н. Маслов и А. В. Оводова. Выпрямление электрического тока на границе попитных мембран . . . . .
- К. Е. Клейнер. Расчет прочности или растворимости комплексов в окрашенных растворах по данным фотометрических измерений . . . . .
- И. Б. Рабинович. Влияние замещения водорода дейтерием на скорость звука и сжимаемость жидкостей . . . . .
- Э. С. Саркисов. Изменение параметров решеток твердых растворов от состава и правило Вегарда . . . . .
- Б. В. Белогуров. О поверхностном натяжении германия, кремния и алмаза . . . . .
- В. К. Потапов. Распад ионов  $\text{CO}^+$  и  $\text{CO}_2^+$  при соударениях с атомами неона и гелия . . . . .
- В. В. Болдырев и Ю. А. Захаров. Об анизотропии скорости термического разложения твердых веществ. I . . . . .
- С. Ф. Пальгуев и З. С. Волченкова. Электропроводность и числа переноса системы  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  . . . . .

## Методы и техника физико-химического исследования

- Л. Е. Левина. Возможности масс-спектрометрического метода в изучении термодинамики испарения . . . . .
- В. Т. Августь, В. С. Батруков и К. В. Чмутов. Новая модель хроматографического коллектора . . . . .
- Н. Н. Кавтарадзе и В. И. Лыгин. Вакуумная клетка для изучения инфракрасных спектров поглощения твердых тел в атмосфере различных газов и широкой области температур . . . . .



М. С. Сытилин. Схема потенциостата, обеспечивающего постоянство потенциала поляризации рабочего электрода . . . . .	464
А. Т. Санжаровский. Расчет внутренних напряжений в гальванических покрытиях по изгибу плоского катода . . . . .	466
М. М. Ветюков, С. Н. Школьников, Р. Г. Чувилев и А. Н. Новиков. Крутильно-маятниковый вискозиметр с автоматическим отсчетом . . . . .	470

## Дискуссия

В. М. Новаковский. К вопросу о равновесном и стационарном потенциале водородного катода . . . . .	473
---	-----

## Письма в редакцию

М. В. Гурьев. О молекулярных ионах <i>n</i> -парафинов . . . . .	475
Л. Г. Болховитинов. О связи между чувствительностью к удару и температурой вспышки взрывчатых веществ . . . . .	476
В. Б. Казанский и Ю. И. Печерская. Электронный парамагнитный резонанс в облученной окиси алюминия . . . . .	477

## Рецензии

О. А. Эльтеков и А. В. Киселев. Рецензия на сборник «Структура и свойства пористых материалов» . . . . .	478
А. В. Астахов. Рецензия на книгу Ульриха Шиндевольфа «Физическая ядерная химия» . . . . .	480

## Хроника

В. Я. Аносов и другие. Крестовников А. Н. (к 60-летию со дня рождения) . . . . .	482
И. И. Герасимов и М. Х. Карапетьянц. Киреев В. А. (к 60-летию со дня рождения). . . . .	484

## CONTENTS

Y. M. Tatevskii and Yu. G. Papulov. Relation between the Energy of Formation of a Molecule from Free Atoms and Its Structure . . . . .	241
E. A. Ukshe. On the Theory of the Electrodeposition of Metals from Complex Solutions. II . . . . .	259
V. G. Plusnin, E. P. Babin, M. I. Nasakina and N. M. Rodigin. Correlations in the Substitution of Benzene Hydrogen by Alkyl Groups. IX . . . . .	267
M. T. Borok. Oxidation of Microconcentrations of Nitric Oxide to Nitrogen Peroxide by Ozone in a Gas Flow. The Approach to the Problem and the Experimental Procedure . . . . .	272
G. A. Axelrud. The Theory of the Diffusional Extraction of Substances from Porous Bodies. III . . . . .	278
L. A. Igonin, E. G. Gintsberg, N. A. Krasulina, S. I. Bass and V. A. Kargin. Investigations of Oxybenzylamines Obtained from Phenol and Its Mononuclear Derivatives . . . . .	287
D. K. Davtyan. On the Application of the Group Theory in Quantum Chemistry. II. . . . .	295
V. I. Lozgachev. Isotope Method for Measuring Saturated Vapor Pressures and Diffusion Coefficients . . . . .	306
N. A. Izmailov and V. S. Chernyi. Thermodynamic Properties of Electrolyte in Non-Aqueous Solutions. VIII. . . . .	319
S. Ya. Frenkel', A. V. Topchiev, B. A. Krentsel, and Yu. Ya. Gold'farb. Investigation of the Polydispersity of Polymers by the Method of Unestablished Sedimentation Equilibrium . . . . .	327
P. P. Shorygin, M. A. Geiderikh and T. I. Ambrush. The Effect of Derivatives on the Properties of Aromatic Nitriles and Sulfones. . . . .	335
D. I. Kuvykin, O. N. Breusov, A. V. Novoselova and K. N. Semenenko. On the Polymorphism of Beryllium Chloride . . . . .	343
P. N. Kozlenko and S. P. Miskidzhyan. Investigation of Binary Non-Aqueous Liquid Systems by the EMF Method. I. . . . .	349
M. A. Gerovic. On the Nature of the Electrical Effect at the Solution—An Interfacial Formation of Polymolecular Condensed Atomic Hydrocarbon films . . . . .	356



- L. A. Kasatkina, G. K. Boreskov and P. N. Sokolov. The Effect of Potassium Sulfate Additions on the Lability of Vanadium Pentoxide Oxygen . . . . . 3
- M. F. Lantratov and O. F. Moiseeva. Electroconductivity of Molten Salt Solutions. I . . . . . 3
- T. A. Kudryavtseva and N. M. Chirkov. Kinetics of the Chlorine Exchange Reaction in Isomeric Crotonic Acids. III . . . . . 3
- N. E. Khomutov. On the State of Proteins in Aqueous Solutions . . . . . 3
- S. I. Papko. Kinetics of Interaction between Ammonia and Ozone, Dissolved in Carbon Tetrachloride . . . . . 3
- I. A. Myasnikov. Electroconductivity of Semi-Conductors in the Chemisorption of Molecules, Atoms and Radicals . . . . . 3
- R. I. Milyutinskaya and Kh. S. Bagdasaryan. Studies on the Mechanism of Radical Reactions. V . . . . . 4
- V. N. Maslov and A. V. Ovodova. Rectification of Electric Current at Ionite Membrane Boundaries . . . . . 4
- K. E. Kleiner. Calculation of the Stability or Solubility of Complex Compounds in Colored Solutions from Data of Photometric Measurements . . . . . 4
- I. B. Rabinovich. The Effect of the Substitution of Hydrogen by Deuterium on the Velocity of Sound and the Compressibility of Liquids . . . . . 4
- E. S. Sarkisov. The Change in the Lattice Parameters of Solid Solutions with the Composition and the Vegard Rule . . . . . 4
- B. V. Belogurov. Surface Tension of Germanium, Silicon and Diamond . . . . . 4
- V. K. Potapov. Disintegration of  $\text{CO}^+$  and  $\text{CO}_2^+$  Ions on Collision with Neon and Helium Atoms . . . . . 4
- V. V. Boldyrev and Yu. A. Zakharov. On Anisotropy in the Rate of Thermal Decomposition of Solids. I. Anisotropy in the Rate of Dehydration of Potash Alum . . . . . 4
- S. F. Pal'guyev and Z. S. Volchenkova. The Electroconductivity and Transference Numbers of the System  $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$  . . . . . 4

#### Experimental Methods and Techniques

- L. E. Levina. The Possibilities of the Mass Spectrometric Method in Studies of the Thermodynamics of Vaporization . . . . . 4
- V. T. Avgul', V. S. Batrakov and K. V. Chmutov. A New Model of a Chromatographic Collector . . . . . 4
- N. N. Kaftaradze and V. I. Lygin. Vacuum Cell for Studying the Infrared Absorption Spectra of Solids over a Wide Range of Temperatures in Atmospheres of Various Gases . . . . . 4
- M. S. Sytilin. Diagram of a Potentiostat Providing a Constant Polarization Potential of the Working Electrode . . . . . 4
- A. T. Sandorovskii. On the Method of Calculating Internal Stresses in Galvanic Coatings . . . . . 4
- M. M. Vetyukov, S. N. Shkol'nikov, R. G. Chuvilaev and A. N. Novikov. Torsion-Pendulum Viscometer with Automatic Reading . . . . . 4

#### Discussion

- V. M. Novakovskii. Concerning the Equilibrium and Steady State Potential of the Hydrogen Cathode . . . . . 4

#### Communications to the Editor

- M. V. Gur'ev. On Molecular Ions of n-Paraffins . . . . . 4
- L. G. Bolkhovitinov. The Relation between Shock Sensitivity and the Inflammation Temperature of Explosives . . . . . 4
- V. B. Kazanskiĭ and Yu. I. Pecherskaya. Electron Resonance in Irradiated Aluminum Oxide . . . . . 4

#### Reviews

- Yu. A. El'tekov and A. V. Kiselev. Review of the Collected Papers on «The Structure and Properties of Porous Materials» . . . . . 4
- K. V. Astakhov. Review of the Book by Ulrich Schindewolf, «Physikalische Kern Chemie» . . . . . 4

#### Miscellany

- V. Ya. Anosov et al. A. N. Krestovnikov (On His 60th Birthday Anniversary) . . . . . 4
- Ya. I. Gerasimov and M. Kh. Karapetyants. V. A. Kireev (On His 60th Birthday Anniversary) . . . . . 4

27

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Г-02580	Подписано к печати 20/II 1960 г.	Печ. л. 21,24	Уч.-изд. л. 23,1
Формат бумаги 70×108 <sup>1</sup> / <sub>16</sub>	Бум. л. 7 <sup>3</sup> / <sub>4</sub>	Зак. 2539	Тираж 3500 экз.

-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



22 руб. 50 коп.

## ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

*Контора «Академкнига»*

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

- Аносов В. Я. Краткое введение в физико-химический анализ. 1959. 123 стр. 5 р. 20 к.
- Внутрикотловые физико-химические процессы, водоподготовка и водные режимы котлов на электростанциях высоких и сверхвысоких параметров. Сборник статей. 1957. 594 стр. 30 р. 25 к.
- Гесс Г. И. Термохимические исследования. Редакция и статья А. Ф. Капустинского. (Серия «Классики науки»). 1958. 202 стр. 8 р. 60 к.
- Дерягин Б. В., Леви С. М. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку. 1959. 208 стр. 9 р. 25 к.
- Джезепов Б. С., Зырянова Л. Н. Влияние электрического поля атома на бета-распад. 1956. 312 стр. 28 р.
- Жуков И. И. Избранные труды. (В одном томе). 1952. 484 стр. с илл. 27 р. 80 к.
- Изотопы и излучения в химии. (Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 4—12 апреля 1957 г.). 1958. 380 стр. 21 р.
- Исследования по коррозии металлов. Вып. 3. Новые методы и приборы для коррозионных испытаний. 1951. 87 стр. 3 р. 60 к.
- Исследования по коррозии металлов. Вып. 5. Новые методы и приборы для коррозионных испытаний. 1959. 176 стр. 9 р. 35 к.
- Клаус К. К. Избранные труды по химии платиновых металлов. (Серия «Классики науки»). 1954. 302 стр. 13 р. 30 к.
- Окисление углеводов в жидкой фазе. 1959. 334 стр. 19 р. 30 к.
- Паушкин Я. М. Химический состав и свойства реактивных топлив. 1958. 376 стр. 19 р. 30 к.
- Получение изотопов, мощные гамма-установки, радиометрия, дозиметрия. (Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке, 4—12 апреля 1957 г.). 1958. 294 стр. 17 р. 35 к.
- Теория и практика электролитического хромирования. Сборник статей. 1957. 231 стр. 7 р. 45 к.
- Физико-химический анализ. (Серия «Итоги науки»). 1959. 296 стр. 14 р. 80 к.
- Шатенштейн А. И., Яковлева Е. А. и др. Изотопный анализ воды. Изд. 2-е. 1957. 235 стр. 14 р.
- Щиголов П. В. Электролитическое и химическое полирование металлов. 1959. 187 стр. 8 р. 60 к.

Книги продаются в магазинах «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6; Москва, 1-й Академический проезд, 55/5;  
Ленинград, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Вели-  
ского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горьковский  
пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул.  
Карла Маркса, 29; Баку, ул. Джапаридзе, 13

Для получения книг почтой заказы направлять в контору «Академкнига»  
Москва, Центр, Б. Черкасский пер., 2/10 отдел «Книга-почтой»

или в ближайший из указанных магазинов.

Заказ будет выполнен наложенным платежом.